

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Univerzitní studijní programy
Nanotechnologie

**Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého a jejich
charakterizace**

**Preparation of the titanium dioxide thin films and their
characterization**

Student:

Monika Ciešlarová

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lenka Matějová, Ph.D.

Ostrava 2013

Zadání bakalářské práce

Student: **Monika Cieslarová**
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie
Téma: **Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého a jejich charakterizace**
Preparation of the titanium dioxide thin films and their characterization

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je připravit a následně charakterizovat vrstvy oxidu titaničitého na skle s využitím isopropylalkoholátu titaničitého jako prekurzoru.

Teoretická část zahrnuje vypracování literární rešerše v těchto oblastech:

1. Oxid titaničitý (vlastnosti, využití).
2. Metody přípravy tenkých vrstev oxidu titaničitého, možnosti jejich dopace.
3. Vybrané metody charakterizace vrstev oxidu titaničitého (AFM, UV-VIS spektroskopie, stanovení fotodegradační aktivity).

Praktická část zahrnuje provedení následujících experimentů:

1. Příprava solu oxidu titaničitého s využitím isopropylalkoholátu titaničitého, včetně přípravy tohoto solu obsahujícího Ag.
2. Nanosení vrstev oxidu titaničitého na sklo metodou dip-coating, tepelné zpracování připravených vzorků.
3. Charakterizace připravených vrstev pomocí AFM, UV-VIS spektroskopie a stanovení fotodegradační aktivity vybraných vzorků.

The aim of the bachelor work is preparation and characterization of titanium dioxide layers deposited on glass substrate using titanium tetraisopropoxide.

The theoretical part comprises elaboration of literature search covering these areas:

1. Titanium dioxide (properties, utilization).
2. The methods for the preparation of titanium dioxide layers, possibility of the dopation of titanium dioxide layers.
3. Selected methods for characterization of the titanium dioxide layers (AFM, UV-VIS spectroscopy, characterization of the photodegradation activity).

Experimental part comprises:

1. Preparation of titanium dioxide sol using titanium tetraisopropoxide, including preparation of this sol doped with silver.
2. Deposition of titanium dioxide layers using dip-coating method, thermal treatment of the prepared layers.
3. Characterization of the prepared layers using AFM, UV-VIS spectroscopy, determination of the photodegradation activity of the selected samples by the means of acid orange 7 decomposition.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. TiO_2 FOTOKATALÝZA - základy a aplikace. Praha: Silikátový svaz, 2002, 130 s. ISBN: 80-903113-3-4.
2. CARP, O.; HUIZHMAN, C.; KELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 2004, Vol. 32, pp. 33-177.
3. KANEKO, M.; OKURA, I. Photocatalysis: Science and Technology. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2002, 356 p. ISBN: 3-540-43473-9.
4. MINAMI, T. Advanced sol-gel coatings for practical applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, DOI: 10.1007/s10971-011-2572-y. Dostupné on-line.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce:

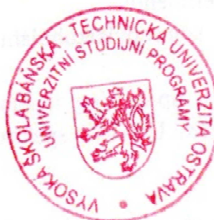
Ing. Lenka Matějová, Ph.D.

Datum zadání: 16. 11. 2012

Datum odevzdání: 30. 07. 2013

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
ředitel CNT

prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium



Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého a jejich charakterizace“ vypracovala zcela samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 30. 7. 2013

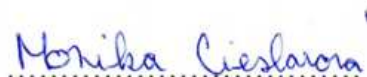


Monika Ciešlarová

Prohlášení o využití výsledků mé práce

- Byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- Beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 30. 7. 2013



Monika Ciešlarová

Adresa trvalého pobytu: Mosty u Jablunkova 919, 739 98 Mosty u Jablunkova

Bibliografická citace

CIEŠLAROVÁ, Monika. *Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého a jejich charakterizace*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Matějová Lenka, Ph.D.

Poděkování

Tato práce byla vypracována s podporou projektů Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016 a Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074, podpořených Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Chtěla bych poděkovat především mé školitelce Ing. Lence Matějové, Ph.D. podpořené projektem Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, za ochotu, trpělivost, odborné vedení, konzultace a podnětné připomínky, kterými mi byla nápomocna v průběhu řešení mé bakalářské práce. Rovněž bych chtěla poděkovat doc. Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph.D. podpořené projektem Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074, za cenné rady a odbornou pomoc při řešení problémů spojených s mikroskopií atomárních sil a měřením UV-Vis. Ing. Jaroslavu Langovi děkuji za cenné laboratorní rady.

Mé zvláštní poděkování patří mé rodině a přátelům za podporu při mém studiu.

Anotace bakalářské práce

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu tenkých vrstev oxidu titaničitého a jejich charakterizaci. Práce se skládá z teoretické a praktické části. Teoretická část diskutuje vlastnosti oxidu titaničitého, jeho fotokatalytické účinky a využití. Dále jsou v teoretické části zmíněny různé metody přípravy tenkých vrstev. Pozornost je věnována i vysvětlení principu vybraných metod charakterizace vrstev (mikroskopie atomárních sil, UV-Vis spektroskopie) a dopování tenkých vrstev TiO_2 . Praktická část práce je zaměřena na přípravu tenkých vrstev oxidu titaničitého a stříbrem dopovaného oxidu titaničitého a jejich následnou charakterizaci. Vrstvy byly připraveny třemi různými sol-gel technikami za využití isopropylalkoholátu titaničitého jako prekursoru titanu. Metodou dip-coating byly vrstvy nanášeny na skleněný substrát. Vedle vizuálního porovnání vrstev byly vybranými metodami zkoumány jejich morfologické, optické a fotokatalytické vlastnosti. Cílem práce bylo posouzení vlivu přípravy vrstev prostřednictvím tří různých sol-gel technik, vlivu počtu vrstev a vlivu dopování na tyto vlastnosti.

Klíčová slova: oxid titaničitý, dopování stříbrem, tenké vrstvy, sol-gel, UV-Vis, mikroskopie atomárních sil, fotokatalýza

Annotation of bachelor thesis

This bachelor thesis focuses on the preparation of titanium dioxide thin films and their characterization. The thesis consists of theoretical and practical part. The theoretical part summarizes properties of titanium dioxide, its photocatalytic effect and applications. Within the theoretical part various methods of preparation of thin films are explained. The attention is also focused on the explanation of principles of selected methods (atomic force microscopy, UV-Vis spectroscopy) for the characterization of thin layers and opportunities of thin films doping. The practical part focuses on the preparation of thin films of titanium dioxide, silver doped titanium dioxide and their characterization. The films were prepared by three different sol-gel techniques using titanium (IV) isopropoxide as a precursor of titanium. Thin films were deposited on glass substrate by using dip-coating method. Besides the visual evaluation of appearance, the morphological, optical and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films were investigated. The aim of the bachelor thesis was to evaluate the influence of three different sol-gel preparation techniques of thin layers, the influence of different number of layers and the effect of doping on the investigated properties of prepared thin films.

Keywords: titania, thin films, silver doping, sol-gel, UV-Vis, atomic force microscopy, photocatalysis

Seznam použitých značek a symbolů

AFM	mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)
Ag/EASG	sol-gel proces probíhající v přítomnosti komplexotvorné látky, dopováno stříbrem
A_0	počáteční absorbance (%)
A_t	aktualní absorbance (%)
AO7	modelové azobarvivo acid oranž 7
CB	vodivostní pás (Conductive Band)
EAA	ethylester kyseliny acethyloctové (ethylacetoacetát)
EASG	sol-gel proces probíhající v přítomnosti komplexotvorné látky
HNO_3	kyselina dusičná
MSG	sol-gel proces probíhající v reverzně micelárním prostředí
RMS	střední kvadratická hodnota odchylky drsnosti povrchu (Root Mean Square)
T	transmitance (%)
TTIP	isopropylalkoholát titaničitý
UV-Vis	ultrafialové–viditelné záření (Ultraviolet–Visual radiation)
VB	valenční pás (Valence Band)
ZSG	sol-gel proces kysele katalyzovaný
λ	vlnová délka světla (nm)
Φ	světelný tok prošlý měřeným vzorkem (lm)
Φ_0	světelný tok dopadající na vzorek (lm)

OBSAH

1	ÚVOD.....	9
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	Oxid titaničitý a jeho vlastnosti.....	10
2.2	Fotokatalýza a fotokatalytické účinky oxidu titaničitého	11
2.3	Využití oxidu titaničitého.....	13
2.4	Metody přípravy tenkých vrstev	14
2.4.1	Chemické způsoby	14
2.4.2	Fyzikální způsoby	18
2.5	Vybrané metody charakterizace vrstev TiO_2	19
2.5.1	Mikroskopie atomárních sil.....	20
2.5.2	UV-Vis spektroskopie	22
2.6	Dopování tenkých vrstev TiO_2	24
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1	Příprava solů TiO_2 a Ag/TiO_2	25
3.1.1	Příprava TiO_2 solu kyselým katalyzovaným sol-gel procesem (ZSG).....	26
3.1.2	Příprava TiO_2 solu sol-gel procesem řízeným v reverzně micelárním prostředí (MSG)	27
3.1.3	Příprava TiO_2 solu sol-gel procesem probíhajícím v přítomnosti komplexotvorné látky (EASG).....	28
3.1.4	Příprava stříbrem dopovaného TiO_2 solu sol-gel procesem probíhajícím v přítomnosti komplexotvorné látky (Ag/EASG)	29
3.2	Příprava tenkých vrstev a jejich tepelné zpracování	30
3.3	Charakterizace vrstev	31
3.3.1	Vizuální posouzení deponovaných vrstev	31
3.3.2	Mikroskopie atomárních sil.....	33
3.3.3	UV-VIS spektroskopie	36
3.3.4	Stanovení fotodegradační aktivity.....	39
4	ZÁVĚR.....	45
5	LITERATURA	47

1 ÚVOD

V současné době je jedním z nejdiskutovanějších a zároveň nejzávažnějších globálních problémů, které s sebou přináší rychlý vývoj společnosti, znečišťování životního prostředí. Díky vzrůstající snaze lidské společnosti usnadnit si a zpohodlnit si život jsou v různých oblastech lidského působení stále ve větší míře využívány různé složité syntetické chemické látky, např. pesticidy, hormony či barviva, které se ve finále dostávají i do odpadních vod. Je tak přirozeně vyvíjen tlak na vývoj pokročilých, nejlépe bezodpadových technologií, které by vedly k odbourávání těchto látek v odpadních vodách.

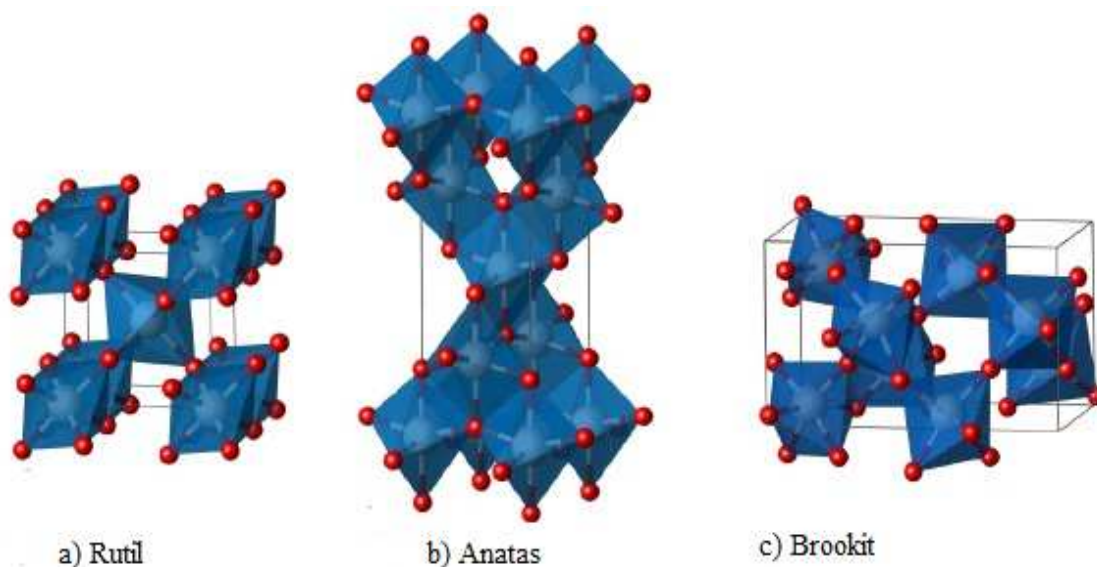
Jedním z možných řešení v rámci současně vyvíjených technologií k čištění odpadních vod se nabízí využití procesu fotokatalýzy. Při tomto procesu dokáže fotoaktivní materiál za působení světla rozkládat různé škodlivé polutanty na látky méně škodlivé a toxické, či dokonce úplně na vodu, oxid uhličitý a minerální látky. Jedním z nejstudovanějších materiálů, který se vyznačuje touto fotokatalytickou vlastností, je oxid titaničitý. S ohledem na jeho potenciální aplikační využití právě jeho podoba ve formě tenkých nanostrukturovaných vrstev, pevně fixovaných na substrát, je zajímavou výzvou a nabízí jedno z možných řešení pro vývoj nových hybridních technologií k čištění odpadních vod.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxid titaničitý a jeho vlastnosti

Oxid titaničitý je stálá chemická sloučenina titanu a kyslíku vykazující vysokou mechanickou odolnost a nejčastěji je znám ve formě bílého prášku. Titan je čtvrtým nejhojněji se vyskytujícím kovem a devátým nejrozšířenějším prvkem na světě. Mezi nejstabilnější a tedy nejrozšířenější sloučeniny titanu patří právě oxid titaničitý (TiO_2) [1].

TiO_2 se v přírodě vyskytuje jako součást některých nerostů (např. ilmenitu). Prostřednictvím moderních průmyslových technologií a postupů (např. sulfátovou technologií firmy Precheza a.s. Přerov) je možné jej mechanicko-chemickou cestou získávat z nerostů, nebo jej přímo chemicky syntetizovat. TiO_2 se vyskytuje nejčastěji ve třech krystalických modifikacích; tetragonální anatas, tetragonální rutil a orthorombický brookit (Obr. 1). Jednotlivé krystalické formy se od sebe liší zejména strukturou a s tím souvisejícími fyzikálními vlastnostmi [2].



Obr. 1 Krystalické modifikace TiO_2 : a) rutil, b) anatas a c) brookit [3].

Anatas je forma oxidu titaničitého s tetragonální strukturou. Je stabilní při nízkých teplotách a při teplotách vyšších než $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ jeho struktura přechází ve strukturu rutilu. Anatas je znám zejména pro své fotokatalytické vlastnosti, šířka zakázaného pásu je $3,23\text{ eV}$.

Brookit je forma oxidu titaničitého s orthorombickou strukturou, vyskytuje se velmi vzácně a jeho pozitivní fotokatalytický účinek je stále předmětem vědecké diskuse.

Rutil, tetragonální struktura, je nejstabilnější formou TiO_2 . Jedná se o bílý prášek stabilní při vysokých teplotách. Má široké aplikační využití zejména jako pigment. Šířka zakázaného pásu rutilu je 3,02 eV [2].

2.2 Fotokatalýza a fotokatalytické účinky oxidu titaničitého

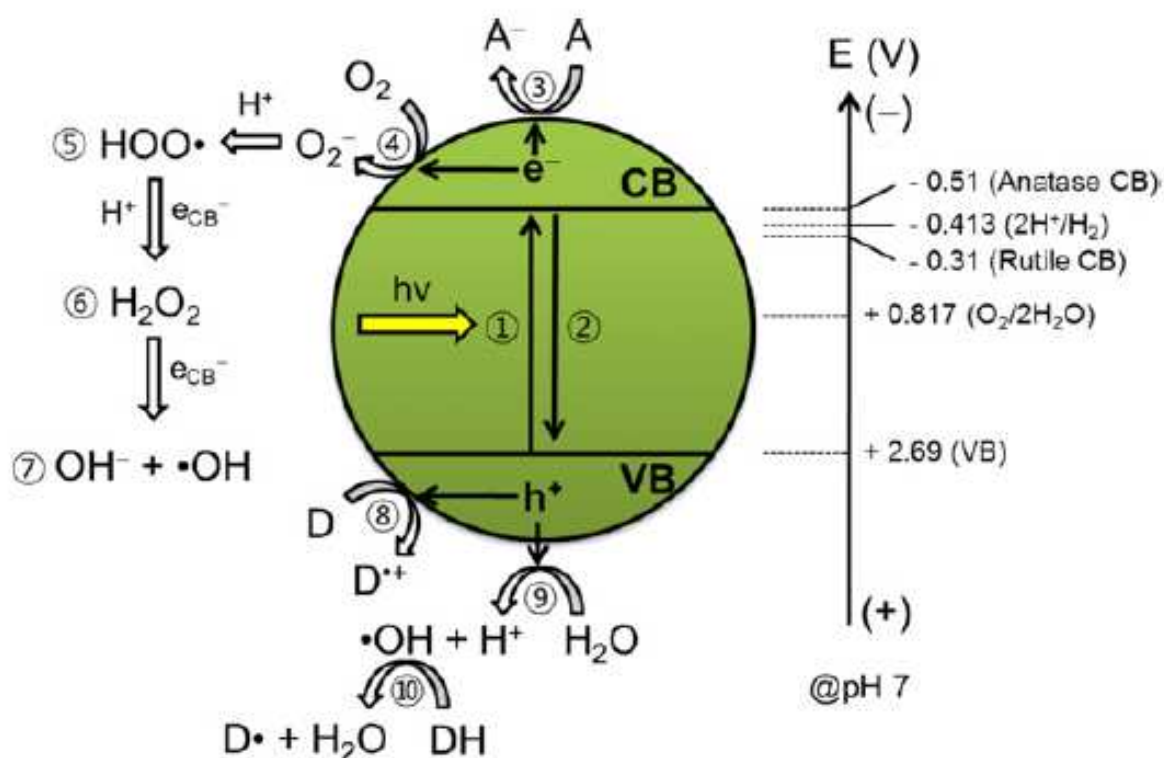
Fotokatalýza se řadí mezi pokročilé oxidační procesy v oblasti heterogenní katalýzy. Dochází při ní k rozkladu látek za přítomnosti katalyzátoru, přičemž tento katalyzátor je aktivován světelným zářením o určité vlnové délce. Dopadá-li záření o dostatečné energii (tj. UV záření o vlnové délce ~ 365 nm) na povrch oxidu titaničitého, dojde k vytržení (excitaci) elektronů z jeho valenčního pásu (VB – valence band) do pásu vodivostního (CB – conductive band). Vytržené elektrony nechávají po sobě kladně nabitě díry (vakance), které mají značný oxidační potenciál. Excitované elektrony dodávají TiO_2 naopak při zaslepení vakancí vhodným činidlem schopnost projevovat se jako redukční činidlo [4].

Potenciál využití oxidu titaničitého (TiO_2) jakožto fotokatalyzátoru v řadě aplikací (např. při čištění vod) spočívá v následujících faktorech [5, 6]:

- Fotokatalytické reakce probíhají při pokojové teplotě.
- Při fotokatalytické reakci jsou organické polutanty obvykle degradovány na látky netoxické jako je na CO_2 , HCl a H_2O .
- Fotokatalýza je ekonomicky výhodným procesem. Fotokatalyzátor může být deponován na různých substrátech (např. sklu, vláknech, nerezavějící oceli, anorganických materiálech, písku, aktivním uhlí), které umožňují jeho opětovné kontinuální využití.

Mechanismus fotokatalýzy lze popsat v několika základních krocích (viz Obr. 2). Nejprve pohlcením fotonu dojde k excitaci elektronu a tak vytvoření volného elektronu a díry. Dochází k vytvoření elektron-děrového náboje (krok 1). V případě, že ale není přítomen vhodný akceptor elektronu či díry, dojde ke zpětné rekombinaci páru elektron-díra (krok 2). Dále dochází k přenosu elektronu na elektronový akceptor, obvykle

rozpuštěný kyslík (krok 3). Přenosem elektronu na molekulu kyslíku (krok 4) dojde k vytvoření hydroxyperoxylového radikálu (krok 5), peroxidu vodíku (krok 6) a následně hydroxylového radikálu (krok 7). Současně také dochází k interakci děr s donory elektronů, obvykle organickými polutanty (krok 8). Interakcí děr s povrchovými hydroxylovými skupinami dochází ke vzniku hydroxylového radikálu (krok 9), kterým je následně způsobena oxidace organického polutantu (krok 10) [4, 7].



Obr. 2 Schéma znázorňující mechanismus fotokatalýzy TiO_2 [7]. Napravo jsou znázorněny hodnoty energetických hladin odvozené dle Nernstovy rovnice $E = E_0 - 0.059\text{pH}$.

Mezi hlavní parametry, které mohou ovlivnit proces fotokatalytické degradace patří [5, 6]:

pH

pH může mít vliv například na adsorpci molekuly degradované látky (např. barviva) na povrchu TiO_2 , která je důležitým krokem pro fotokatalytickou oxidaci. Kyselé pH může způsobit shlukování TiO_2 částic a v důsledku toho může docházet ke snížení povrchu pro absorpci fotonu a tím i ke snížení rychlosti fotodegradace.

pH má také vliv na tvorbu hydroxylových radikálů a kladných děr. Hydroxylové radikály se tvoří reakcí mezi hydroxidovými ionty a kladnými dírami. Při nízkém pH

převládají kladné díry a při neutrálním a vysokém pH převládají naopak hydroxylové radikály.

Množství katalyzátoru

Obecně platí, že při zvýšení množství katalyzátoru se zvyšuje i počet aktivních míst na povrchu fotokatalyzátoru, což zvyšuje množství hydroxylových radikálů a superoxidových radikálů. Platí ale také, že pokud se koncentrace katalyzátoru zvýší nad optimální hodnotu, rychlost degradace klesá v důsledku zachycení světla suspenzí. Navíc zvýšení koncentrace katalyzátoru nad optimální hodnotu může vést k aglomeraci částic katalyzátoru, a tak se část povrchu katalyzátoru stává nedostupná pro absorpci fotonu a rychlost degradace se snižuje.

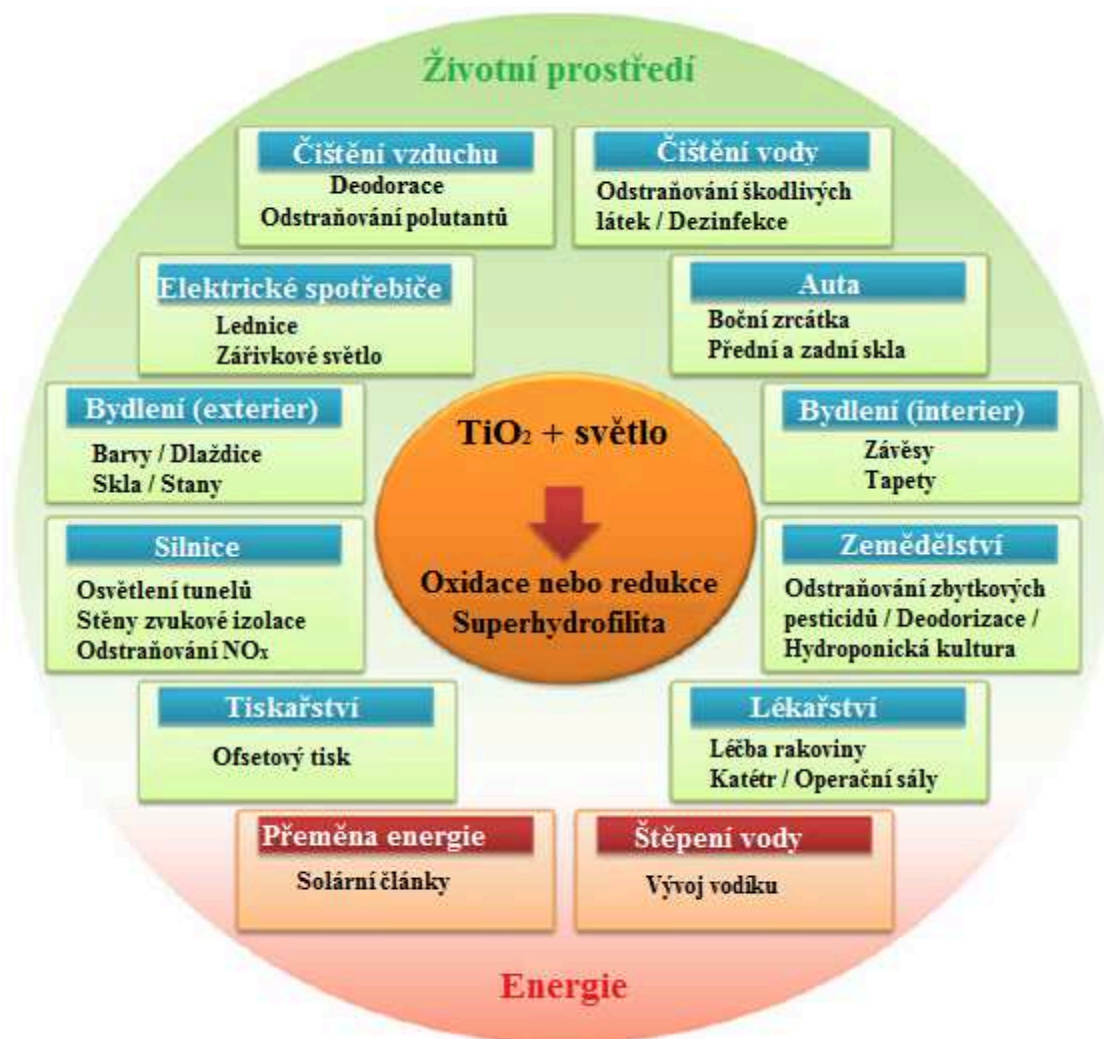
Kalcinační teplota

Při kalcinaci dochází k vytváření různých struktur TiO_2 . Bylo dokázáno, že zvýšení kalcinační teploty v rozsahu 300–500 °C vede ke zlepšení fotodegradační aktivity. Zvýšení kalcinační teploty nad 500 °C má za následek snížení fotodegradační aktivity v důsledku transformace anatasu na rutil, který má nízkou fotokatalytickou aktivitu.

2.3 Využití oxidu titaničitého

Přestože je oxid titaničitý znám již poměrně dlouho, jen v České republice již více než 15 let, nepřestávají nejrozumnější studie oxidu titaničitého plnit odborná i další média. Nárůst publikací má v posledních letech akcelerační tendenci. To je nepochybným důkazem toho, že TiO_2 nabízí vlastnosti, pro které je stále zajímavější pro akademicky i aplikačně orientovanou vědeckou komunitu. Důvody tohoto pozoruhodného zájmu vyplývají z toho, že oxid titaničitý má ve svých různých krystalových modifikacích a morfologických formách užitečné vlastnosti pro aplikace a tyto jsou příznivě propojeny s jeho dostupností, cenou, stabilitou a relativní nezávadností v přírodním prostředí [8, 9].

Využití oxidu titaničitého se váže zejména na jeho fotokatalytické a fotokatalyticky indukované superhydrofilní vlastnosti. S TiO_2 se můžeme setkat v řadě produktů přispívajících zejména k ochraně životního prostředí či týkajících se energetiky. Široké možnosti využití TiO_2 jsou znázorněny na Obr. 3 [9, 10].



Obr. 3 Aplikace TiO₂ [10].

2.4 Metody přípravy tenkých vrstev

Existuje mnoho způsobů přípravy tenkých vrstev, přičemž způsoby lze rozdělit do dvou základních skupin, na chemické a fyzikální.

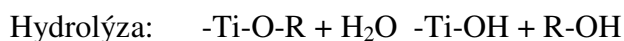
2.4.1 Chemické způsoby

Chemické způsoby přípravy tenkých vrstev jsou takové, při nichž je využíváno reakcí chemicky aktivních látek. Mezi nejznámější chemické způsoby patří:

Metody sol-gel. Principem těchto metod je vytvoření solu smícháním a homogenizací výchozích látek a jeho následné převedení na gel. Při sol-gel procesu dochází na

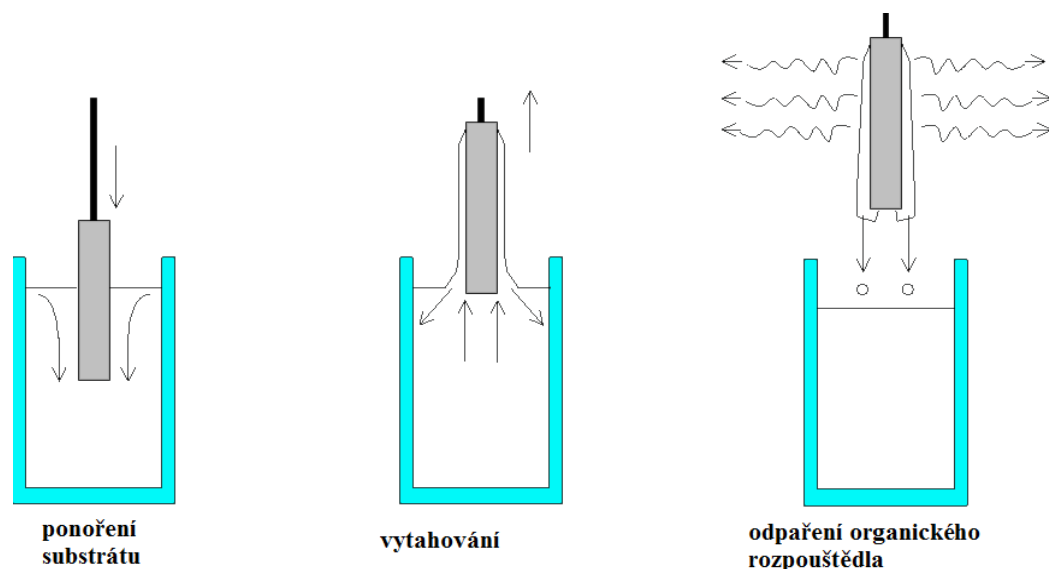
molekulární úrovni k transformaci kovových prekursorů ve formě koloidně dispergovaných částic (koloidního solu) na tuhou zesíťovanou oxidicko-organickou fází (gel).

Po chemické stránce probíhají v průběhu sol-gel procesu dva konkurenční chemické děje - hydrolýza a polykondenzace. Výsledkem obou reakcí jsou kondenzované -O-Ti-O- řetězce [11].



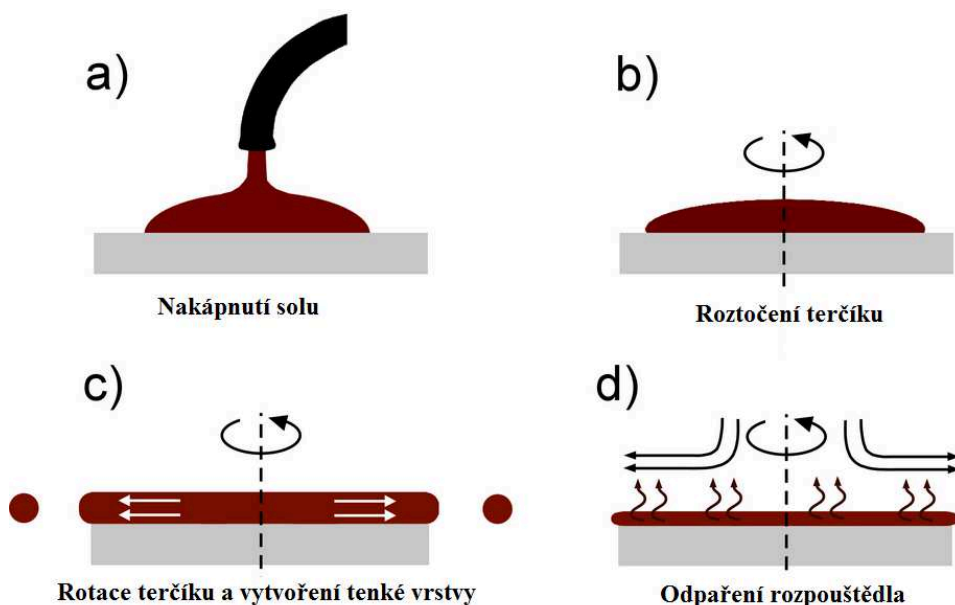
Při přípravě tenkých vrstev se připravený sol nanáší na substrát, na kterém následně gelovatí. K nanesení solu se zpravidla využívají následující techniky:

Dip-coating (Obr. 4) – Technika, která spočívá v ponoření substrátu do připraveného solu a jeho následném vytažení za definovaných podmínek. Definovanými parametry při nanášení vrstev jsou rychlost ponoření, doba setrvání a rychlost vynoření. Z takto vytvořené vrstvy následně dochází na vzduchu k odpaření rozpouštědla [12].



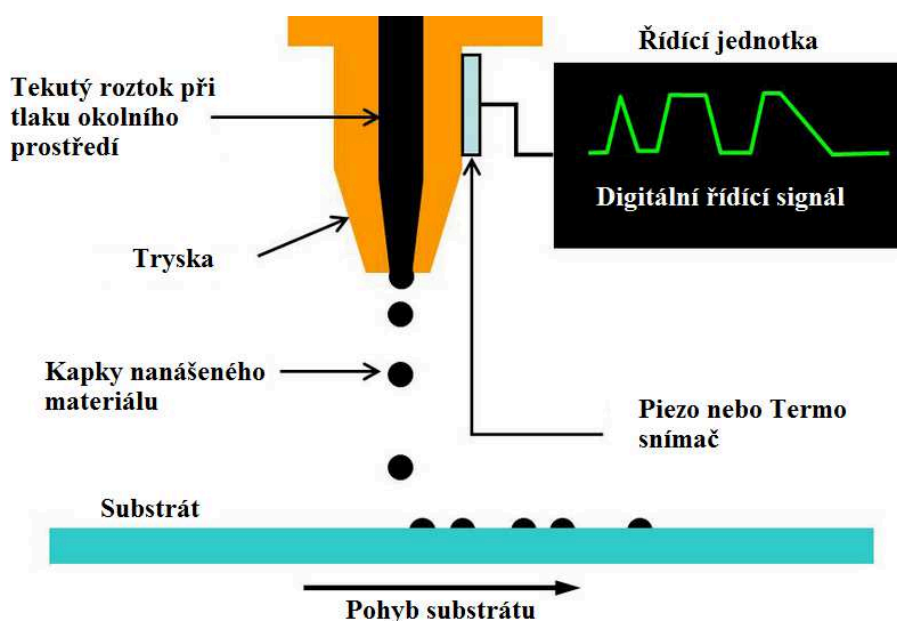
Obr. 4 Schéma nanášení solu pomocí metody dip-coating [12].

Spin-coating (Obr. 5) – Při této technice je na substrát umístěný na terčích nakápnut připravený sol. Tento terčík je následně roztočen na definovanou úhlovou rychlost a vlivem působení odstředivé síly se na povrchu substrátu vytvoří rovnoměrná vrstva. Z takto vytvořené vrstvy následně na vzduchu dochází k odpaření rozpouštědla [13].



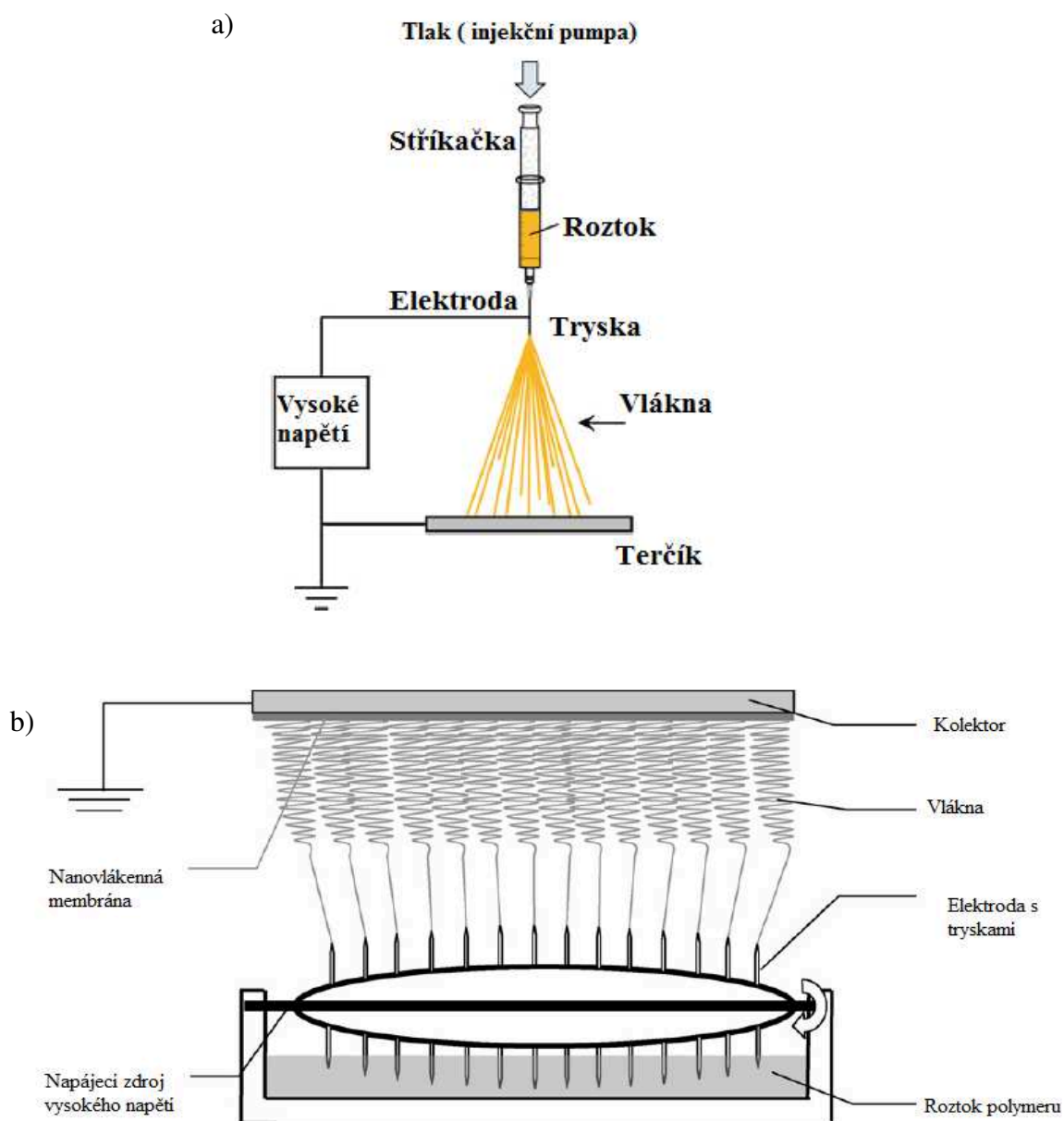
Obr. 5 Schéma nanášení solu pomocí metody spin-coating [13].

Inkjet-printing (Obr. 6) - Tato technika je založena na nanášení připraveného solu na substrát pomocí trysky. Tekutý sol je vytlačován tryskou a následně dopadá na přesně definovaná místa na pohyblivý substrát. Vytlačování solu je řízeno piezo nebo termo snímačem, který zprostředkovává signál z řídicí jednotky [14].



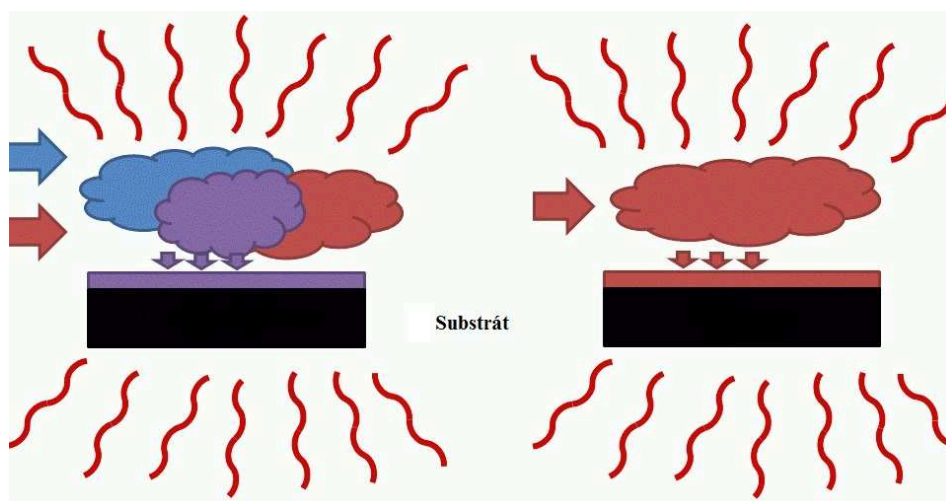
Obr. 6 Schéma nanášení solu pomocí metody inkjet-printing [14].

Elektrospinning (Obr. 7) - Jednou z dalších možných technik pro přípravu tenkých vrstev je elektrostatické zvlákňování, neboli elektrospinning. Při této technice se využívá vodivosti roztoků a jejich formování působením elektrostatického pole mezi dvěma elektrodami, tryskou a terčíkem. Na kapiláru je přivedeno vysoké napětí a jejím vnitřkem je vytlačován roztok. Vzniklá kuželovitá vlákna jsou za působení elektrostatického pole deponována na podložku. Takto připravená vlákna se následně vylišují za vzniku nanovlákněné membrány – vrstvy. Příklady provedení elektrospinningu jsou znázorněny Obr. 7 [10, 15].



Obr. 7 Schéma provedení elektrospinningu pomocí: a) injekční pumpy [10], b) elektrody s tryskami [15].

Chemická depozice z plynné fáze. Je to metoda, při níž se vytváří vrstva na povrchu substrátu v důsledku chemických reakcí probíhajících v objemu plazmatu přímo nad povrchem substrátu (Obr. 8). Složky jsou přiváděny v plynné fázi, za vysokých teplot se rozkládají a heterogenní reakcí vzniká na povrchu substrátu tenká vrstva. Tato metoda je výhodná pro tvorbu silných vrstev a v případech, kdy je potřeba povlakovat nepřístupné dutiny či drážky. Oproti tomu nevýhodou této metody je, že některé typy chemických prekursorů nemohou být kvůli vysoké teploty používány [16].

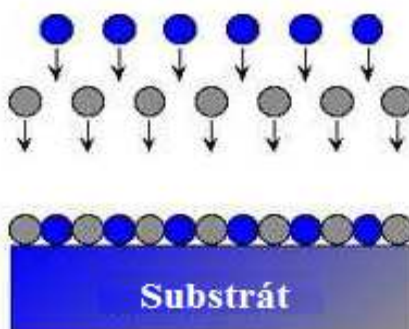


Obr. 8 Schéma chemické depozice z plynné fáze [17].

2.4.2 Fyzikální způsoby

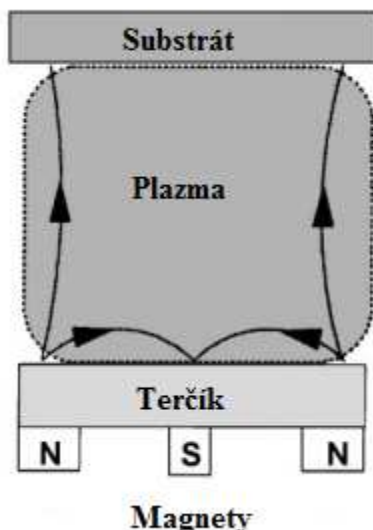
Fyzikální způsoby přípravy tenkých vrstev jsou takové, při nichž se využívá fyzického transportu částic ze zdroje materiálu do místa rostoucí vrstvy. Pro dosažení efektivního přenosu částic se zpravidla využívá nízkého tlaku nebo magnetického pole. Mezi neznámější fyzikální způsoby přípravy tenkých vrstev patří:

Fyzikální depozice par. Při této metodě dochází k převedení materiálu vytvářejícího vrstvu do plynné fáze, jeho transportu od zdroje k substrátu a následného vytváření vrstvy na povrchu substrátu (Obr. 9) [18].



Obr. 9 Schéma fyzikální depozice par [18].

Magnetronové naprašování. Je založeno na principu odprašování pevného terče v oblasti velmi hustého plazmatu. Vyražené atomy difundují plazmatem směrem k substrátu za současné oxidace kyslíkem (Obr. 10). Na povrchu substrátu se následně tvoří vrstva [19].



Obr. 10 Schéma magnetronového naprašování [19].

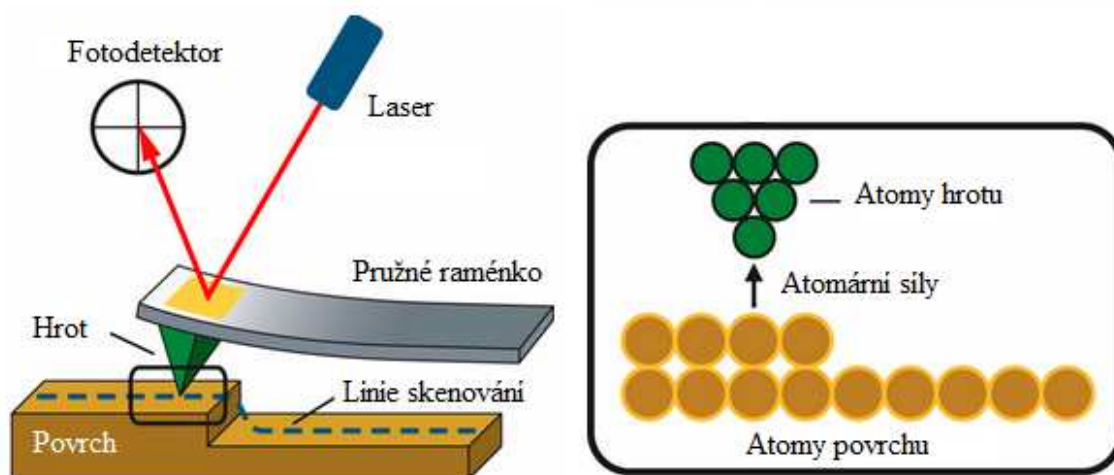
Surfatronové naprašování. Je nízkotlakou metodou s pracovním tlakem 200 Pa. Vloženým napětím s mikrovlnnou frekvencí je v reaktoru ionizací pracovního plynu (např. Ar + O₂) generováno plazma. Vrstvy následně vznikají interakcí aktivního plazmatu s povrchem substrátu [20].

2.5 Vybrané metody charakterizace vrstev TiO₂

Díky různým způsobům přípravy vrstev a jejich zpracování se předpokládají rozdílné vlastnosti vrstev. Zajímavým parametrem vrstev deponovaných na skleněném substrátu je jejich míra propustnosti světla a topologie povrchu. Obě tyto vlastnosti mohou být ovlivněny jak způsobem přípravy vrstev, tak počtem deponovaných vrstev. Za tímto účelem byla ke studiu vrstev použita mikroskopie atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy) a UV-Vis spektroskopie [21].

2.5.1 Mikroskopie atomárních sil

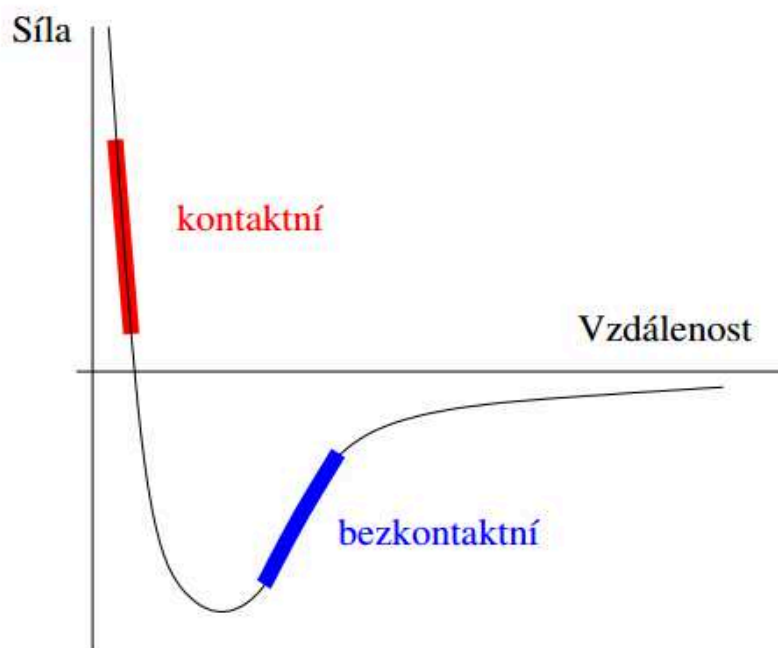
Mikroskopie atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy) patří do skupiny mikroskopických technik, které jsou označovány jako mikroskopie skenující sondou (SPMs). Základem těchto technik je generování obrazů povrchů měřením fyzikálních interakcí mezi ostrým hrotem a vzorkem. Nevyužívá se tudíž svazek dopadajících paprsků (světla nebo elektronů), jak tomu je u klasických mikroskopických technik.



Obr. 11 Schéma mikroskopu atomárních sil [22].

Hlavními částmi mikroskopu atomárních sil jsou místo pro umístění vzorku, pružné raménko s hrotem a optický detekční systém (Obr. 11). Optický detekční systém se skládá z laserové diody a fotodetektoru. Hrot je připojen k volnému konci raménka, a tudíž se může přiblížit velmi blízko povrchu vzorku. Interakce mezi hrotem a povrchem vzorku vyvolá přitažlivé nebo odpudivé síly. Tyto mají za následek ohyb raménka buďto v kladném nebo záporném směru vzhledem k vzorku [21, 23].

Interakce mezi hrotem raménka a vzorkem jsou zprostředkovány různými typy sil. Při velkých vzdálenostech se uplatňují přitažlivé van der Waalsovy síly, které přibližováním postupně rostou. V určitém bodě začne převládat odpudivá Pauliho síla, vycházející z Pauliho principu – hrot je v kontaktu se vzorkem a je od něho odtlačován. V závislosti na tom, které z těchto sil převažují, se rozlišují dva základní módy měření (Obr. 12).



Obr. 12 Závislost působící síly mezi vzorkem a hrotem na vzdálenosti a znázornění oblastí jednotlivých módů měření [23].

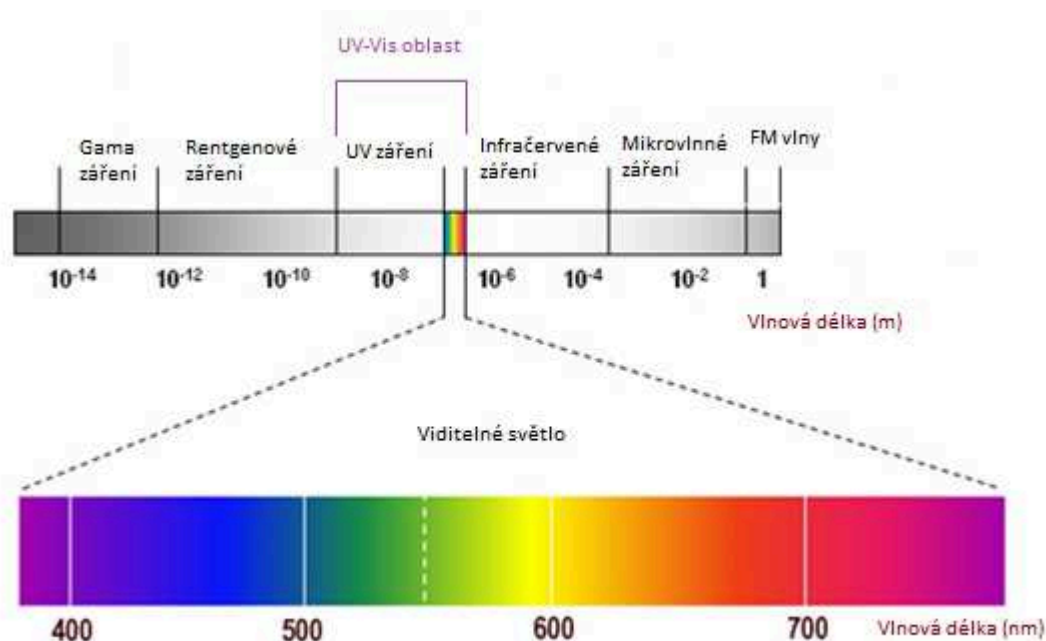
Kontaktní mód. V tomto módu se pracuje v odpudivé části interakce, hrot je v kontaktu se vzorkem a je od něj odtlačován. Tímto režimem lze, díky menší vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, dosáhnout vyššího rozlišení. Tento mód je vhodný pouze pro tvrdé vzorky. Při měření měkkých vzorků se mohou pohybem hrotu vzorky poškodit. Tření působící mezi taženým hrotem a poškozovaným vzorkem může navíc způsobit chybné silové signály.

Bezkontaktní mód. V tomto módu se pracuje v přitažlivé části interakce, hrot není v kontaktu se vzorkem a je jím přitahován. Tímto režimem se sice mírně sníží rozlišení, ale také možnost poškození i znečištění vzorku. Pro dosažení lepšího poměru k šumu se tento režim zpravidla realizuje jako střídavé měření, při kterém je raménko rozkmitáváno s danou amplitudou poblíž své rezonanční frekvence a měří se změna této amplitudy.

Semikontaktní mód. Tento mód je velmi podobný předchozím dvou. Amplituda rozkmitu je tak velká, že dochází k dotyku hrotu s povrchem. Povrch je opět mapován díky změny amplitudy. Tento mód je výhodnější oproti kontaktnímu v případě, kdy by hrozilo poškození povrchu třením nebo tažením. Oproti bezkontaktnímu módu je výhodnější v případech, kdy je zapotřebí snímat větší plochy zahrnující větší výškové rozpětí vzorku [21, 23].

2.5.2 UV-Vis spektroskopie

Ultrafialovo-viditelná spektroskopie je analytickou metodou, která se řadí mezi elektromagnetické spektroskopické metody. Podstatou je absorpce elektromagnetického záření v intervalu 200-800 nm (UV-Vis oblast) (Obr. 13). Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů. Proto molekulová absorpční spektra v UV-Vis oblasti jsou svou podstatou elektronová spektra.



Obr. 13 Spektrum elektromagnetického záření [24].

UV-Vis patří mezi nejstarší fyzikálně-chemické metody. Vyniká přesností, rychlostí, citlivostí a experimentální nenáročností. Díky těmto vlastnostem našla široké uplatnění. Pomocí UV-Vis spektroskopie lze, v kombinaci s dalšími spektroskopickými metodami, identifikovat neznámé látky či stanovit koncentraci látek známých. Je využívána například v detektorech chromatografie (HPLC). Měření je prováděno buď při vhodné vlnové délce, nebo jsou v krátkých časových intervalech zaznamenávána celá spektra. Ve forenzní chemii se používala k identifikaci barev a inkoustů. Výhodou této metody je možnost měření všech skupenství – plynné látky, roztoky (vodné i nevodné), pevné látky [25].

Existují dvě základní metody pro měření UV-Vis spektroskopii:

Kolorimetrie. Nejstarší optická metoda a spočívá ve vizuálním porovnávání intenzity zbarvení vzorku a standardu. Porovnává se buď roztok vzorku se sadou různě koncentrovaných roztoků při stejných tloušťkách absorpční vrstvy, nebo se mění tloušťka absorbující vrstvy, dokud se nedosáhne shodné absorbance.

Fotometrie. Metoda, která spočívá v objektivním měření prošlého zářivého toku. K měření se používají buď jednodušší fotometry (pro vymezení intervalu vlnových délek za použití barevných filtrů nebo spektrofotometry obsahující monochromátor. Přístroje mohou být jedno nebo dvoupaprskové.

Veličiny využívané v UV-Vis spektroskopii jsou [25]:

Transmittance. Veličina, která popisuje kolik záření měřeným vzorkem projde a je definována jako poměr prošlého záření (Φ) k záření, které na vzorek dopadá (Φ_0). Často se udává v procentech. Může nabývat hodnot od 0 do 1, respektive od 0 do 100%.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \qquad T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100(\%) \qquad (1)$$

Pokud tedy nedochází k žádné absorpci vzorkem, transmittance je 100%.

Absorbance. Veličina definovaná jako záporný dekadický logaritmus transmittance:

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi}{\Phi_0} \qquad (2)$$

Je-li absorpce záření nulová, je nulová i absorbance.

Reflektance. Veličina, která udává množství záření, které se v měřeném roztoku odrazí. Měření reflektance se provádí pro suspenze nanočástic, kdy jsou nanočástice dispergovány v roztoku a špatně sedimentují.

2.6 Dopování tenkých vrstev TiO₂

Nevýhodou čistého TiO₂ je poměrně velká šířka jeho zakázaného pásu. K aktivaci jeho fotokatalytického účinku je potřeba elektromagnetického záření o vyšší energii a tudíž menší vlnové délce (tj. $\lambda < 365$ nm). Záření s potřebnou energií spadá do UV oblasti spektra elektromagnetického záření. UV záření však představuje pouze 4 % z celkového dopadajícího slunečního záření, a tak nemůže být fotokatalytický účinek TiO₂ na denním světle prakticky využit. Z tohoto důvodu je vyvíjena snaha snížit šířku zakázaného pásu TiO₂ a tím i energii potřebnou pro jeho aktivaci. Tímto dojde u TiO₂ ke schopnosti se aktivovat ve viditelné oblasti spektra elektromagnetického záření. Tohoto lze dosáhnout vhodným dopováním. Mezi prvky využívané k dopování můžeme zařadit např. stříbro, zlato, dusík, síru, cín aj. [7]. V Tab. 1 je pro vybrané typy dopantů uveden jejich účinek ve spojení s TiO₂.

Skupina	Prvek	Jejich účinek
Vzácné kovy	Pt, Au, Ag, Pd, Rh	Zvýšení interakce s O ₂ .
Nekovy	S, N, B, C	Schopnost absorbovat záření v oblasti viditelného světla.
Ionty lanthanoidů	Ce ³⁺ , Na ⁺ , La ³⁺	Schopnost absorbovat záření v oblasti viditelného světla. Snížení rekombinace elektronů a děr.
Cílené kombinace	B/C, Ce/N, N/F, Pt/N	Synergismus: Potlačení rekombinace elektronů a děr na povrchu TiO ₂ .

Tab. 1 Přehled vybraných typů dopantů a jejich účinek [7].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce byla zaměřena na přípravu solu oxidu titaničitého (TiO_2) s využitím isopropylalkoholátu titaničitého (TTIP), včetně přípravy solu oxidu titaničitého obsahujícího stříbro (Ag/TiO_2), nanesení tenkých vrstev TiO_2 a Ag/TiO_2 metodou dip-coating, vhodné tepelné zpracování nanesených vrstev a jejich následnou charakterizaci prostřednictvím vybraných metod - mikroskopie atomárních sil (AFM) a UV-Vis spektroskopie. Jedním z dílčích cílů práce bylo rovněž otestování a porovnání fotodegradační aktivity připravených tenkých vrstev.

3.1 Příprava solů TiO_2 a Ag/TiO_2

K přípravě solů, které následně posloužily k nanesení tenkých vrstev TiO_2 a Ag/TiO_2 na skleněný substrát, bylo využito hned tří různých modifikací procesu sol-gel:

1. kysele katalyzovaného sol-gel procesu,
2. sol-gel procesu řízeného v reverzně micelárním prostředí,
3. sol-gel procesu probíhajícího v přítomnosti komplexotvorné látky.

Proces sol-gel patří obecně mezi nejjednodušší a nejpoužívanější způsoby přípravy tenkých vrstev díky svým **přednostem**, mezi které patří:

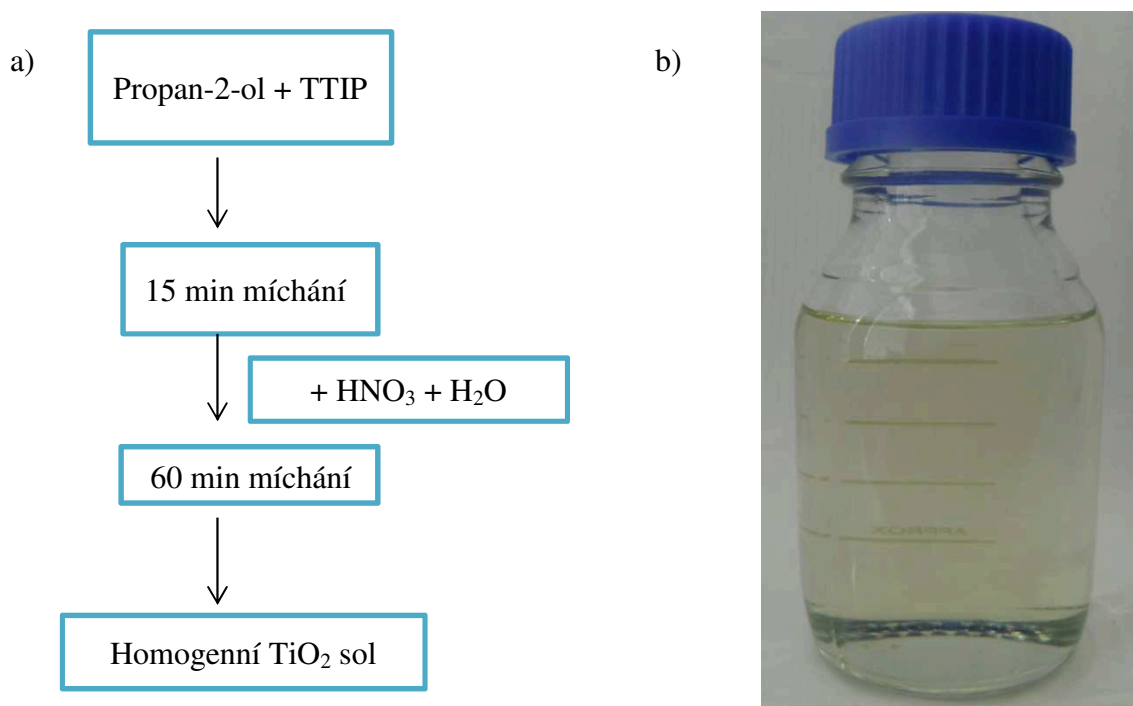
- provedení přípravy za laboratorní teploty a atmosférického tlaku,
- relativně krátká doba přípravy solů (řádově desítky minut až dny v závislosti na modifikaci sol-gel procesu),
- příprava homogenního a stabilního solu \rightarrow následné široké aplikační využití solu k přípravě homogenních transparentních tenkých vrstev využitím různých technik jako je dip-coating, spin-coating či inkjetprinting,
- možnost alternativního způsobu zpracování deponovaných surových gelových vrstev, např. superkritickým sušením \rightarrow tenké vrstvy s lepšími texturními a strukturními vlastnostmi.

Mezi **nevýhody** procesu sol-gel patří skutečnost striktního dodržování stejných experimentálních podmínek v rámci jednotlivých jeho modifikací za účelem dosažení dobré reprodukovatelnosti vlastností připravovaných solů a následně také tenkých vrstev

(např. dodržení optimální doby odstání solu po jeho namíchání, teploty tepelného zpracování nanesených vrstev včetně teplotní rampy aj.).

3.1.1 Příprava TiO_2 solu kysele katalyzovaným sol-gel procesem (ZSG)

Pro přípravu 260 ml homogenního solu TiO_2 bylo v prvním kroku přípravy smícháno 239,4 ml propan-2-olu (p.a. bezvodý, Penta) a 23 ml isopropylalkoholátu titaničitého (čistota $\geq 97\%$, Aldrich). Tento roztok byl míchán po dobu 15 min za účelem homogenizace. V druhém kroku přípravy byl k alkoholovému roztoku přidán roztok 0,7 ml HNO_3 (p.a. 65%, Mach Chemikálie s.r.o.) a 1,4 ml destilované vody. Takto připravený finální roztok byl následně míchán po dobu 1 h, poté byl nechán jednu hodinu odstát. Schéma přípravy a fotografie připraveného homogenní TiO_2 solu lze vidět na Obr. 14a a b. V Tab. 2 je uveden molární poměr jednotlivých výchozích komponent [26].



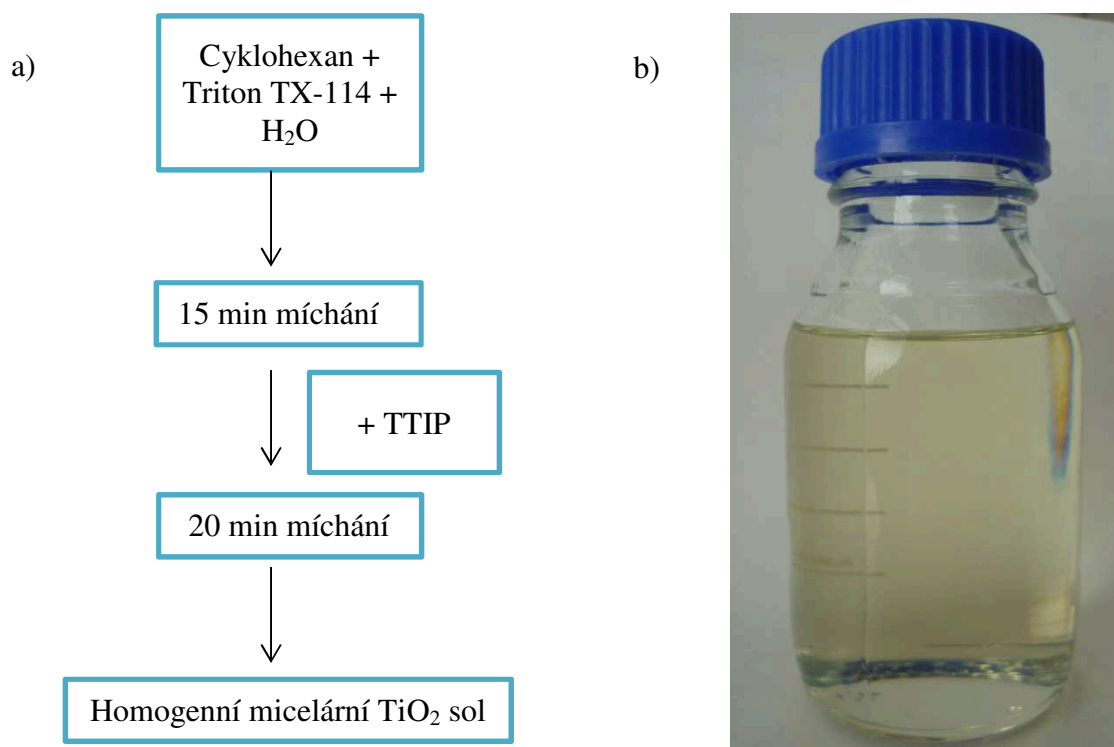
Obr. 14 a) Schéma přípravy TiO_2 solu prostřednictvím kysele katalyzovaného sol-gel procesu a b) ilustrační fotografie připraveného homogenního TiO_2 solu.

Chemikálie	TTIP	: Propan-2-ol	: HNO_3	: H_2O
Molární složení	1	: 40	: 0,2	: 1

Tab. 2 Molární poměr výchozích látek k přípravě TiO_2 solu prostřednictvím kysele katalyzovaného sol-gel procesu.

3.1.2 Příprava TiO_2 solu sol-gel procesem řízeným v reverzně micelárním prostředí (MSG)

K přípravě 250 ml homogenního micelárního solu TiO_2 bylo v prvním kroku přípravy smícháno 148,3 ml cyklohexanu (p.a., Lachner), 63,4 ml neionogenního tenzidu Tritonu X-114 (polyethylen glykol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenyl ether, Sigma-Aldrich) a 2,2 ml destilované vody. Tento micelární roztok byl míchán po dobu 15 min. Následně bylo k roztoku přidáno 37 ml isopropylalkoholátu titaničitého (čistota $\geq 97\%$, Aldrich). Finální micelární roztok byl míchán po dobu dalších 20 min, poté byl nechán 30 minut odstát. Schéma přípravy a výsledný homogenní micelární sol lze vidět na Obr. 15a a b. V Tab. 3 je uveden molární poměr jednotlivých vstupních komponent [27].



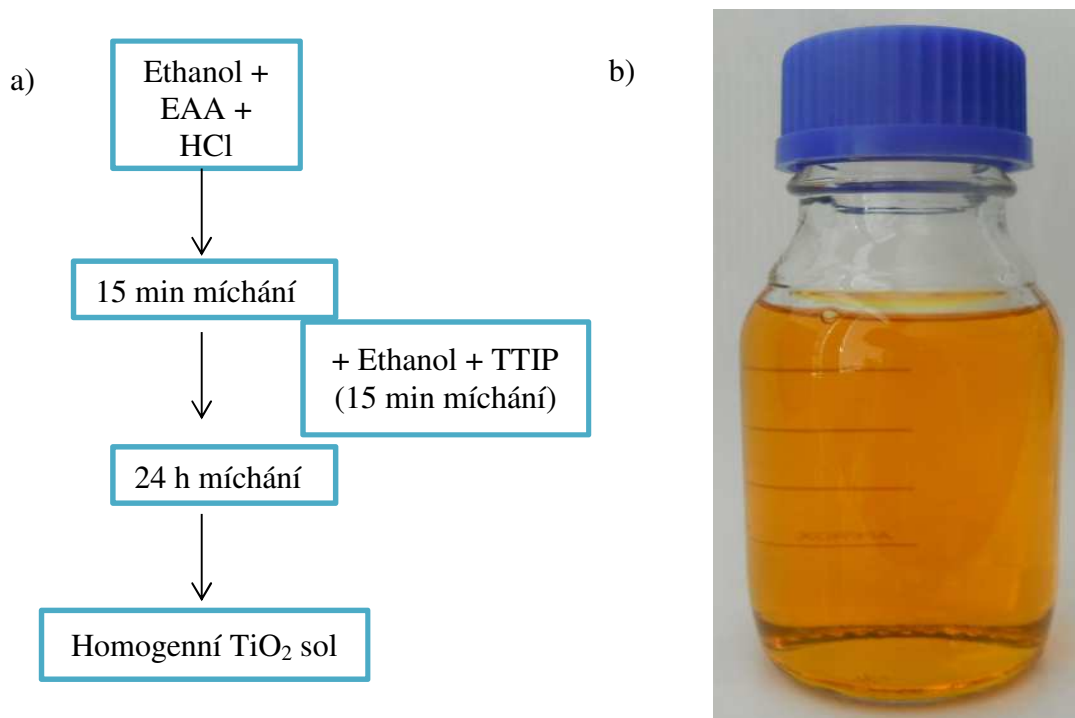
Obr. 15 a) Schéma přípravy TiO_2 solu pomocí reverzních micel neionogenního tenzidu Tritonu X-114 a b) ilustrační fotografie připraveného reverzně micelárního solu TiO_2 .

Chemikálie	TTIP	Cyklohexan	Triton X-114	H_2O
Molární složení	1	11	1	1

Tab. 3 Molární poměr výchozích látek k přípravě TiO_2 solu sol-gel procesem řízeným v reverzně micelárním prostředí.

3.1.3 Příprava TiO_2 solu sol-gel procesem probíhající v přítomnosti komplexotvorné látky (EASG)

260 ml homogenního TiO_2 solu bylo připraveno smícháním dvou roztoků. První roztok (roztok A) byl připraven smícháním 85 ml absolutního ethanolu (p.a., Penta), 17 ml ethylacetoacetátu (pro přípravu, Merck) a 14 ml HCl (p.a. 36%, Mach Chemikálie s.r.o.), roztok A byl míchán po dobu 15 min. Druhý roztok (roztok B) byl připraven smícháním 85 ml absolutního ethanolu (p.a., Penta) a 62 ml isopropylalkoholátu titaničitýho (čistota $\geq 97\%$, Aldrich), roztok B byl rovněž míchán po dobu 15 min. V závěrečném kroku přípravy byl roztok B přidán do roztoku A. Výsledný roztok byl 24 hodin míchán a následně ponechán 24 hodin odstát. Schéma přípravy a připravený homogenní TiO_2 sol výrazné oranžové barvy lze vidět na Obr. 16a a b. V Tab. 4 je uveden molární poměr jednotlivých vstupních komponent [28].



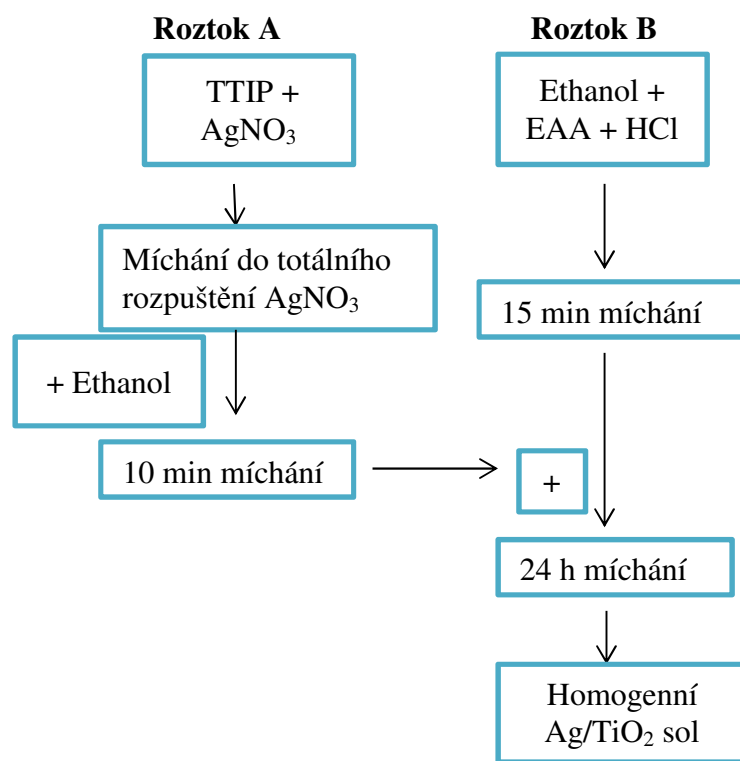
Obr. 16 a) Schéma přípravy TiO_2 solu s využitím komplexotvorné látky a b) ilustrační fotografie připraveného homogenního TiO_2 solu.

Chemikálie	TTIP	:	Ethanol	:	EAA	:	HCl
Molární složení	1,6	:	21,9	:	1	:	3,5

Tab. 4 Molární poměr výchozích látek k přípravě TiO_2 solu sol-gel procesem probíhající v přítomnosti komplexotvorné látky.

3.1.4 Příprava stříbrem dopovaného TiO_2 solu sol-gel procesem probíhající v přítomnosti komplexotvorné látky (Ag/EASG)

K přípravě 260 ml TiO_2 solu dopovaného stříbrem bylo v prvním kroku přípravy rozpuštěno 0,926 g AgNO_3 (Lachema) v 62 ml isopropylalkoholátu titaničitýho (čistota $\geq 97\%$, Aldrich). Navážené množství AgNO_3 odpovídalo 5 hm.% Ag v TiO_2 solu. Směs byla míchána do úplného rozpuštění AgNO_3 a následně bylo přidáno 85 ml absolutního ethanolu (p.a., Penta). Takto připravený roztok (roztok A) byl míchán ještě po dobu 10 min za účelem homogenizace. Dále byl připraven druhý roztok (roztok B) smícháním 85 ml absolutního ethanolu (p.a., Penta), 17 ml ethylacetoacetátu (pro přípravu, Merck) a 14 ml HCl (p.a. 36%, Mach Chemikálie s.r.o.). Roztok B byl 15 min promícháván a následně byl do něj přidán roztok A. Výsledný roztok byl míchán po dobu 24 hodin a následně ponechán 24 hodin odstát. Schématické provedení přípravy je ukázáno na Obr. 17 a v Tab. 5 je uveden molární poměr jednotlivých vstupních složek [29].



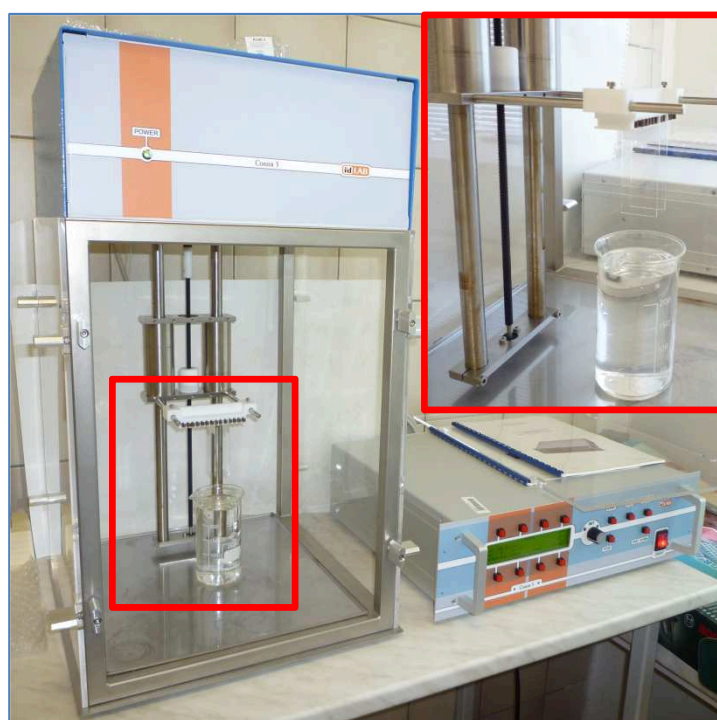
Obr. 17 Schéma přípravy Ag/ TiO_2 solu s využitím komplexotvorné látky.

Chemikálie	TTIP	:	Ethanol	:	EAA	:	HCl	:	AgNO_3
Molární složení	1,6	:	21,9	:	1	:	3,5	:	0,03

Tab. 5 Molární poměr výchozích látek k přípravě Ag/ TiO_2 solu sol-gel procesem probíhající v přítomnosti komplexotvorné látky.

3.2 Příprava tenkých vrstev a jejich tepelné zpracování

K přípravě tenkých vrstev bylo využito připravených, patřičnou dobu odstátých stabilizovaných solů. Tenké vrstvy TiO_2 a Ag/TiO_2 byly nanесeny na sodnovápenatý skleněný substrát metodou dip-coating. Při této metodě nanášení je umytý (odmaštěný) a osušený skleněný substrát ponořen do solu a za definovaných podmínek (tj. rychlosti ponoru, doby zdržení v solu, rychlosti vynoření) je substrát potažen vrstvou solu. Prakticky ihned po vynoření skla s vrstvou pak dochází k jejímu schnutí, resp. gelovatění. Použité komerční zařízení Coater 5 idLab (firmy ID LAB s.r.o.) pro nanášení vrstev je ukázáno na Obr. 18.



Obr. 18 Dip-coater 5 idLab pro nanášení tenkých vrstev.

Nanesení tenkých vrstev TiO_2 a Ag/TiO_2 na skleněný substrát bylo prováděno za definovaných podmínek, které jsou uvedeny v Tab. 6.

parametr	hodnota
Rychlost ponoru (cm/min)	15
Doba zdržení (s)	30
Rychlost vynoření (cm/min)	6

Tab. 6 Parametry nanášení vrstev metodou dip-coating.

Nanesené vrstvy byly ponechány na vzduchu v bezprašném prostoru k zaschnutí po dobu 4 hod. Následně byly vrstvy na skleněném substrátu (Obr. 19) kalcinovány při teplotě 500 °C po dobu 2 hod s rychlostí nájedu teploty 3 °C/min a samovolným vychladnutím. V případě třech vrstev byl celý tento cyklus proveden 3-krát, v případě čtyř vrstev 4-krát.



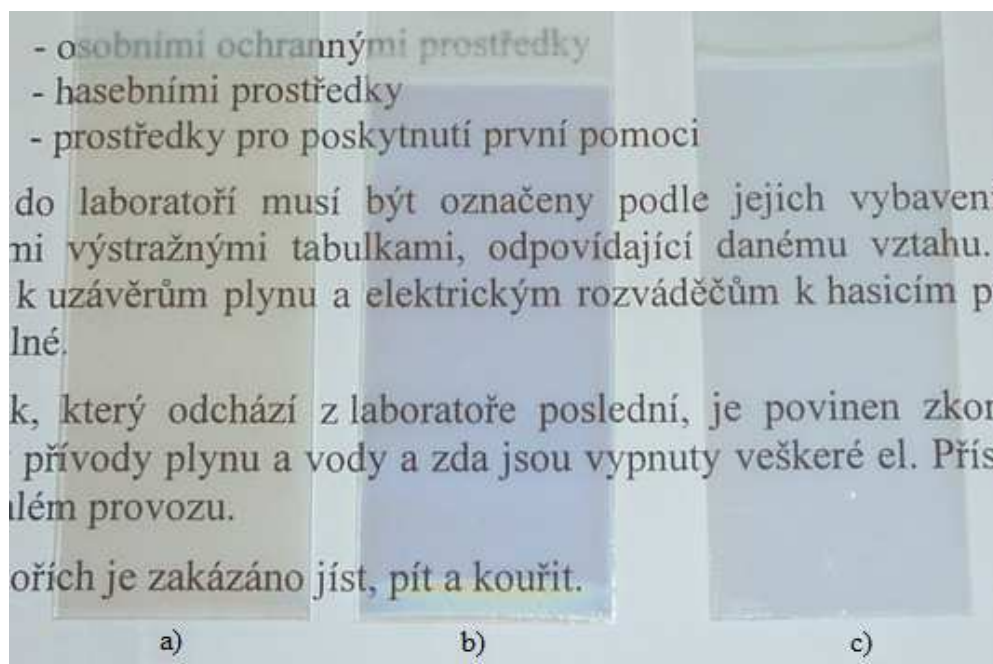
Obr. 19 Kalcinované vrstvy nanesené na mikroskopických sklíčkách uchycených v nerezovém držáku.

3.3 Charakterizace vrstev

Za účelem charakterizací připravovaných vrstev TiO_2 a Ag/TiO_2 prostřednictvím AFM a UV-Vis byly vrstvy nanesený na skleněný sodnovápenatý substrát ve formě mikroskopického podložního sklíčka. Pro testování fotokatalytické aktivity byly TiO_2 a Ag/TiO_2 vrstvy nanesený na skleněný válec.

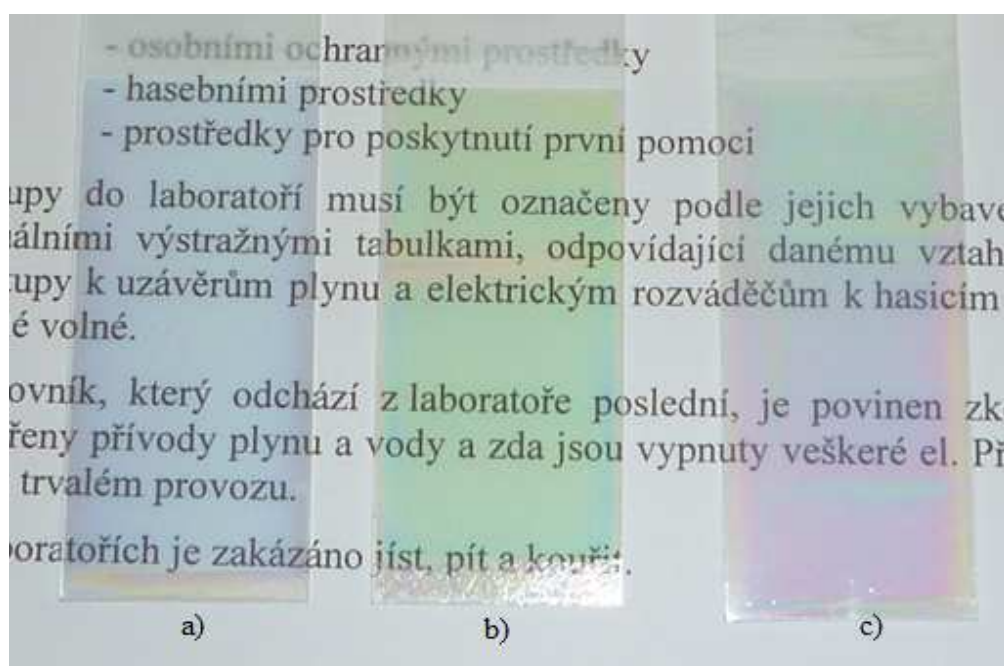
3.3.1 Vizuální posouzení deponovaných vrstev

Pro lepší posouzení průhlednosti vrstev a pro lepší pozorování případného mléčného zákalu byly vrstvy umístěny na podklad s psaným textem Obr. 21 a Obr. 22.



Obr. 20 Jedna vrstva TiO_2 nanesená na mikroskopickém sklíčku určená k charakterizacím, připravená pomocí a) ZSG, b) EASG a c) MSG.

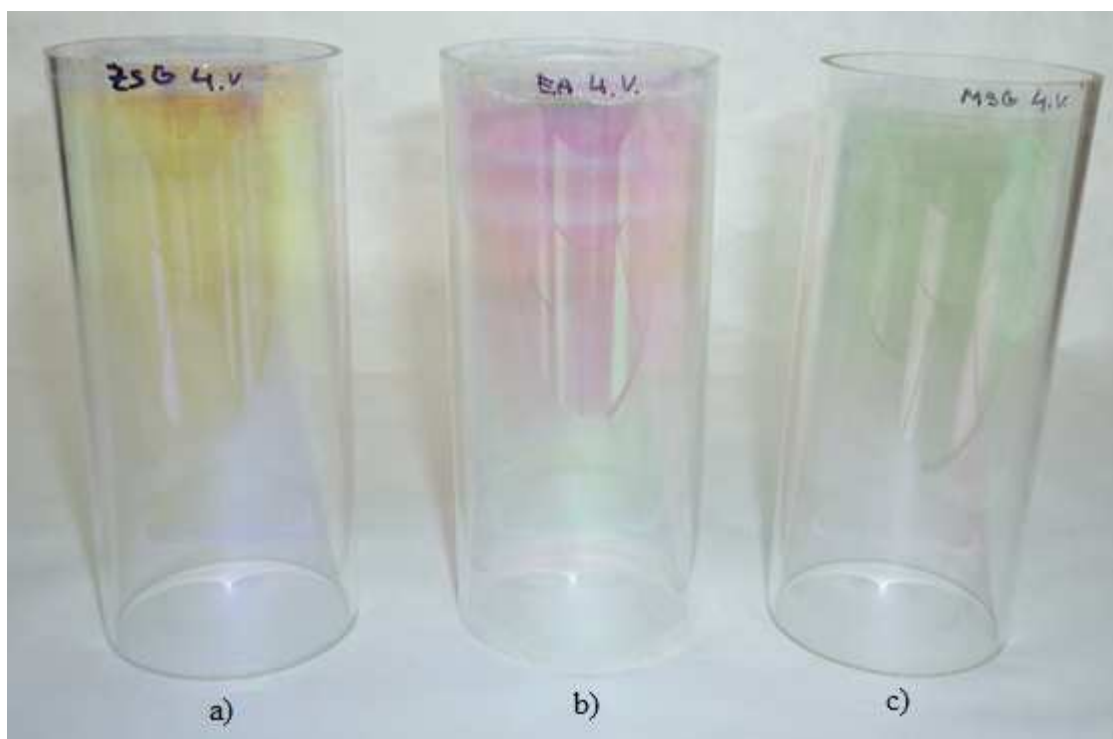
Z Obr. 20 je patrné, že jedna vrstva TiO_2 nanesená na laboratorním sklíčku je, nezávisle na použité sol-gel technice k přípravě solu, homogenní, bez zákalu a prakticky nejsou patrné ani nehomogenity na okraji sklíček. Vrstvy vykazují různé zabarvení, což pravděpodobně souvisí s rozdílnou tloušťkou vrstvy a jejími strukturními vlastnostmi (krystalinitou). Různá tloušťka vrstev je způsobena rozdílnou viskozitou jednotlivých solů, z nichž byly tyto vrstvy připraveny.



Obr. 21 Tři vrstvy TiO_2 nanesené na mikroskopickém sklíčku určené k charakterizacím, připravené pomocí a) ZSG, b) EASG a c) MSG.

Z Obr. 21 lze vidět, že se vzrůstajícím počtem nanesených vrstev vzrůstá i jejich nehomogenita. Homogenita vrstev je nejvíce porušena především při okrajích sklíček. Je to způsobeno tím, že sklíčka mají na svých hranách, v porovnání s vnitřní plochou sklíčka, větší drsnost a sol tak na hranách více ulpívá. Se zvyšujícím se počtem nanesených vrstev se tyto nehomogenity stávají více viditelné. Lze také vidět, že vrstvy TiO_2 jsou stále průhledné (transparentní), bez zakalení a jsou různě zbarvené, což je opět způsobeno rozdílnou tloušťkou vrstev a krystalinitou.

Na Obr. 22 jsou pak ukázány skleněné válce se čtyřmi nanesenými vrstvami TiO_2 , určených pro fotokatalytické testování.



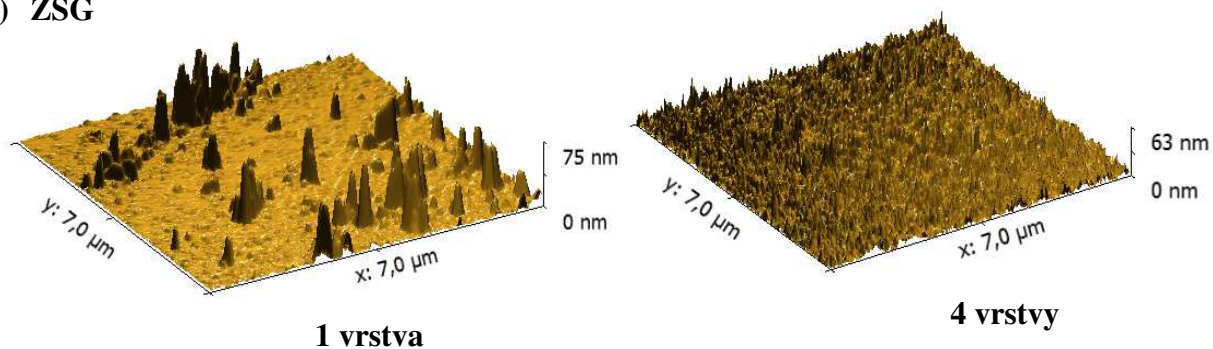
Obr. 22 Čtyři vrstvy TiO_2 nanesené na skleněných válcích pro fotokatalytické experimenty, připravené pomocí a) ZSG, b) EASG a c) MSG.

3.3.2 Mikroskopie atomárních sil

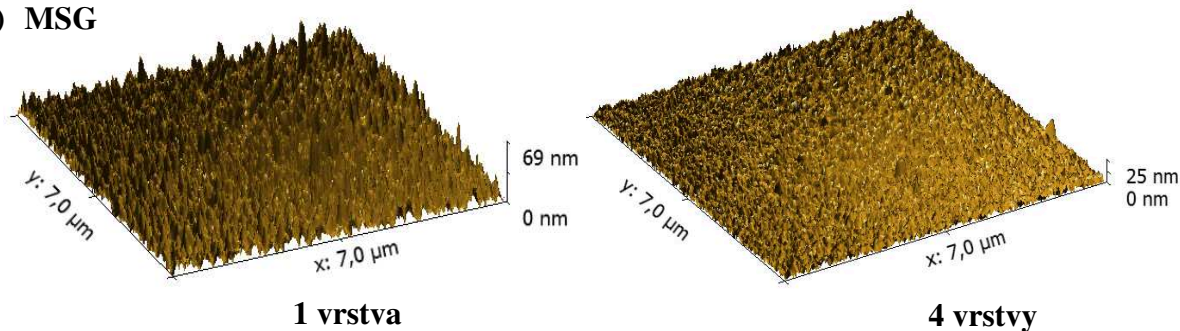
Povrchová morfologie a rozdíly v drsnosti povrchu jednotlivých typů vrstev byly studovány pomocí AFM. Pro měření byl použit mikroskop atomárních sil SolverNEXT (NT-MDT). Měření byla prováděna v semi-kontaktním módu za použití hrotů NSG01. Pro každý typ vrstev byly provedeny vždy 3 měření z různých míst povrchu, které byly

zprůměrovány. Vyhodnocení naměřených výsledků a výpočet parametru drsnosti (RMS faktoru) byly provedeny v programu Gwyddion. Pořízené snímky povrchů jednotlivých typů TiO_2 vrstev jsou ukázány na Obr. 23. Pro srovnání je na Obr. 24 ukázán i povrch stříbrem dopované TiO_2 vrstvy. Vyhodnocené RMS faktory jednotlivých typů vrstev jsou uvedeny v Tab. 7.

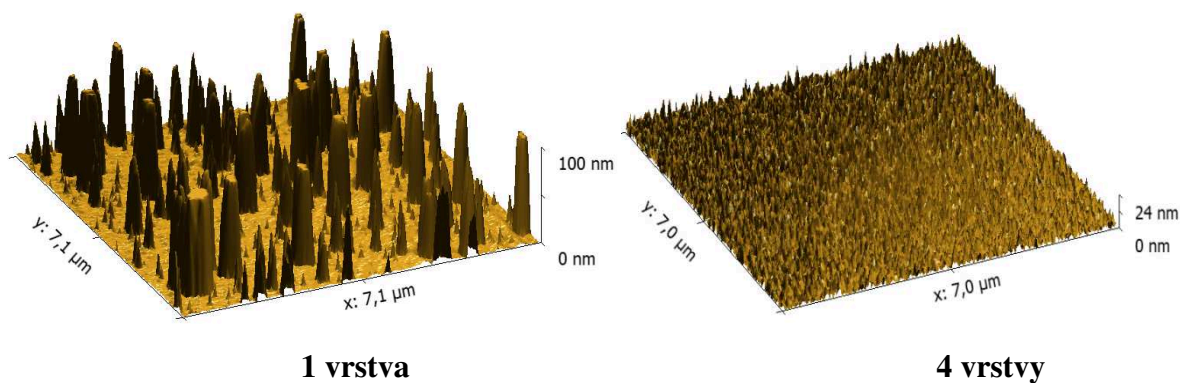
a) ZSG



b) MSG

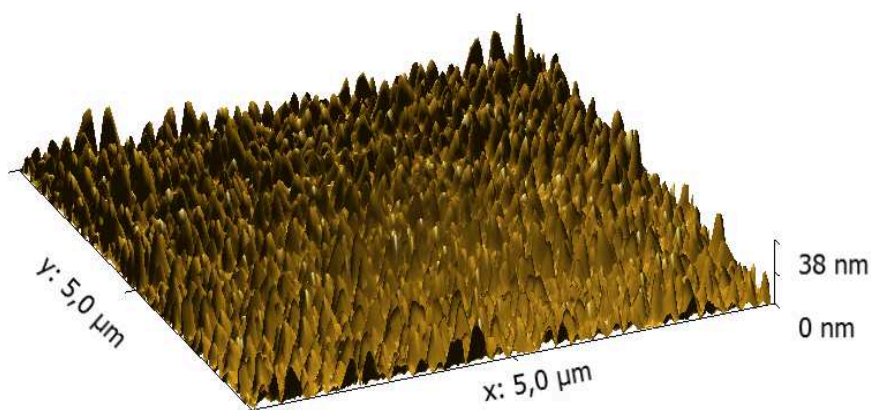


c) EASG



Obr. 23 Snímky morfologie povrchu jedné a čtyř vrstev TiO_2 připravených pomocí: a) ZSG, b) MSG a c) EASG.

Ag/EASG



1 vrstva

Obr. 24 Snímek morfologie povrchu jedné vrstvy Ag/TiO₂ připravené pomocí EASG.

Počet vrstev	Typ vrstvy TiO ₂ a Ag/TiO ₂							
	ZSG		MSG		EASG		Ag/EASG	
	RMS (nm)		RMS (nm)		RMS (nm)		RMS (nm)	
1 vrstva	7,6	8,2	8,2	7,6	20,5	19,5	9,8	10,1
	8,1		7,5		18,5		10,2	
	8,9		7,2		19,5		10,3	
4 vrstvy	5,1	5,2	2,2	2,6	4,0	3,7	-	
	4,9		2,8		3,5			
	5,7		2,7		3,6			

Tab. 7 RMS faktory jednotlivých typů vrstev.

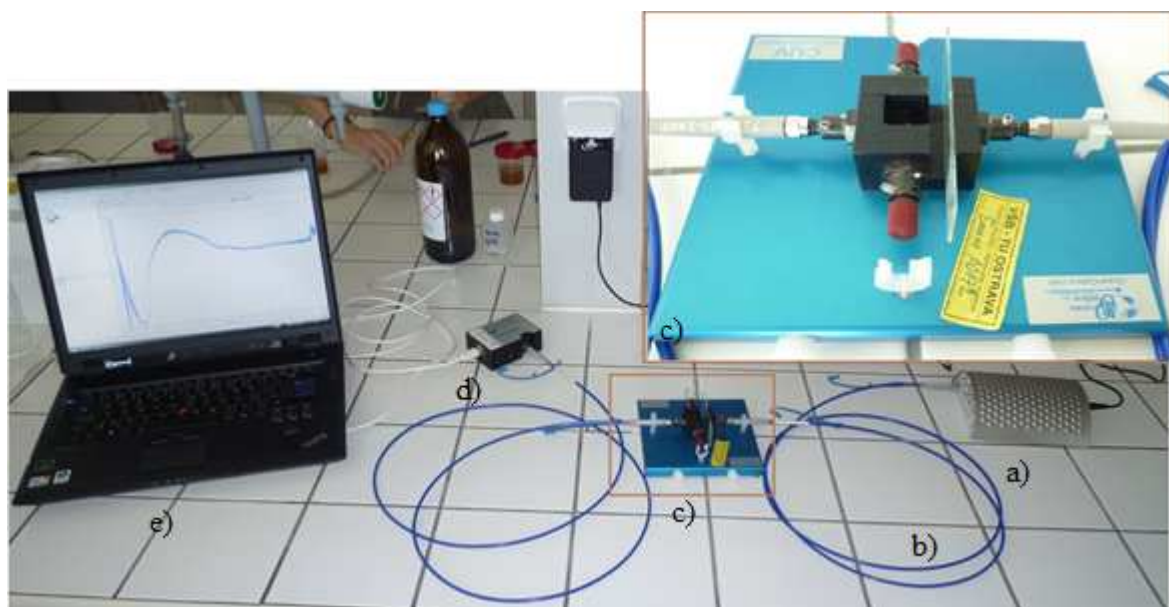
Vliv sol-gel techniky. Z Tab. 7 lze vidět, že typ použité sol-gel techniky má významný vliv na drsnost připravených vrstev TiO₂. Je-li nanesena na skleněný sodnovápenatý substrát pouze jedna vrstva TiO₂, nejdrsnější je vrstva připravená prostřednictvím EASG a nejhladší je vrstva připravená MSG (Obr. 22). V případě čtyř nanesených vrstev TiO₂ drsnost vrstev klesá v pořadí ZSG > EASG > MSG. Lze tedy obecně říci, že nezávisle na počtu vrstev jsou nejhladší vrstvy TiO₂ připravené prostřednictvím MSG.

Vliv počtu vrstev. Se vzrůstajícím počtem nanesených TiO_2 vrstev drsnost klesá. Nejvýrazněji poklesla drsnost TiO_2 vrstev připravených EASG.

Vliv dopování. Vrstva TiO_2 dopovaná stříbrem je oproti vrstvě TiO_2 o 48 % hladší.

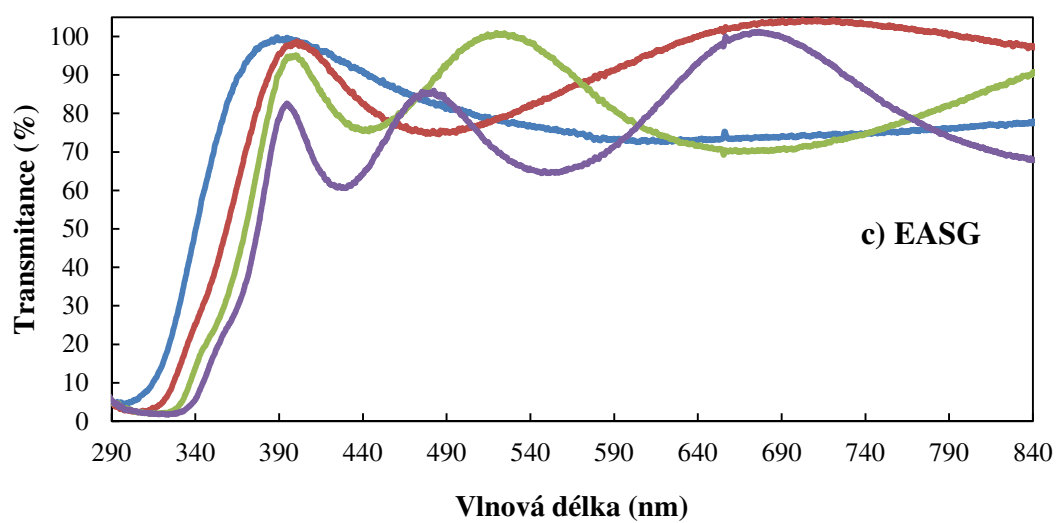
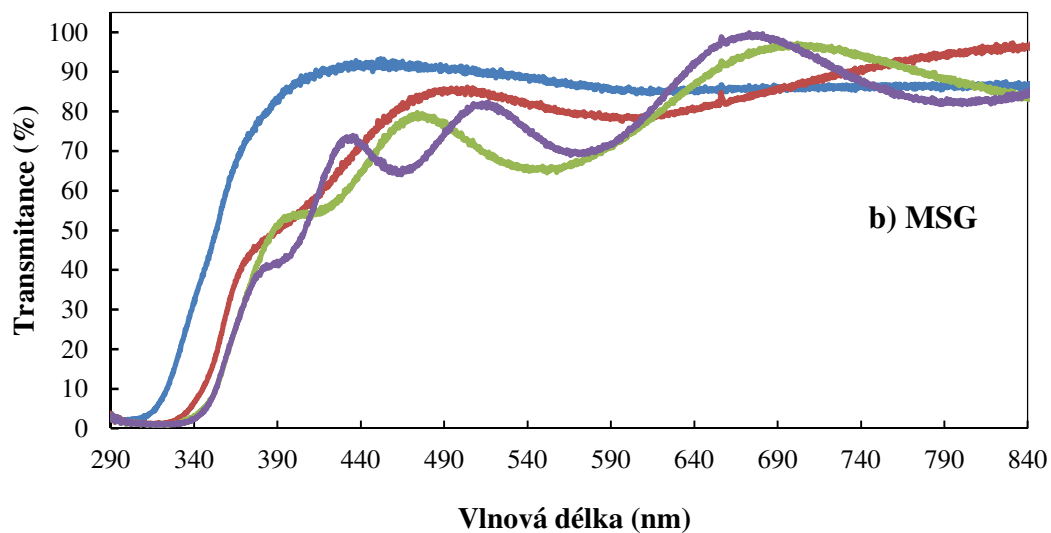
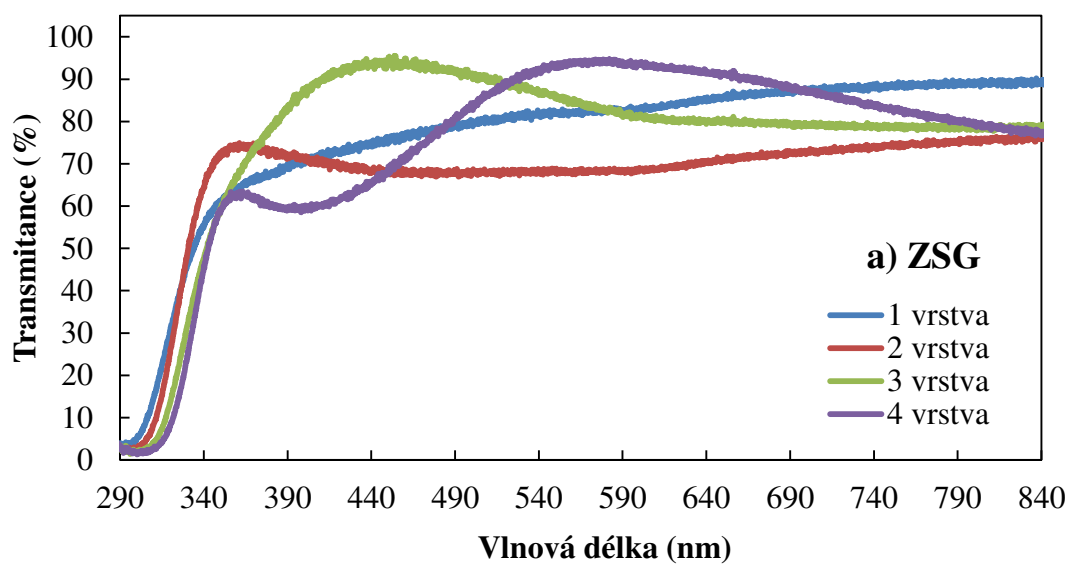
3.3.3 UV-VIS spektroskopie

Pomocí UV-Vis spektroskopie byly zkoumány optické vlastnosti připravených vrstev. Byla měřena jejich propustnost (transmittance) v oblasti UV-Vis ($\lambda = 290\text{--}840\text{ nm}$). Pro měření byl použit optovláknový spektrometr USB4000 (OceanOptics). Uspořádání aparatury pro měření propustnosti vrstev s detailem měřicí cely se vzorkem lze vidět na Obr. 25.

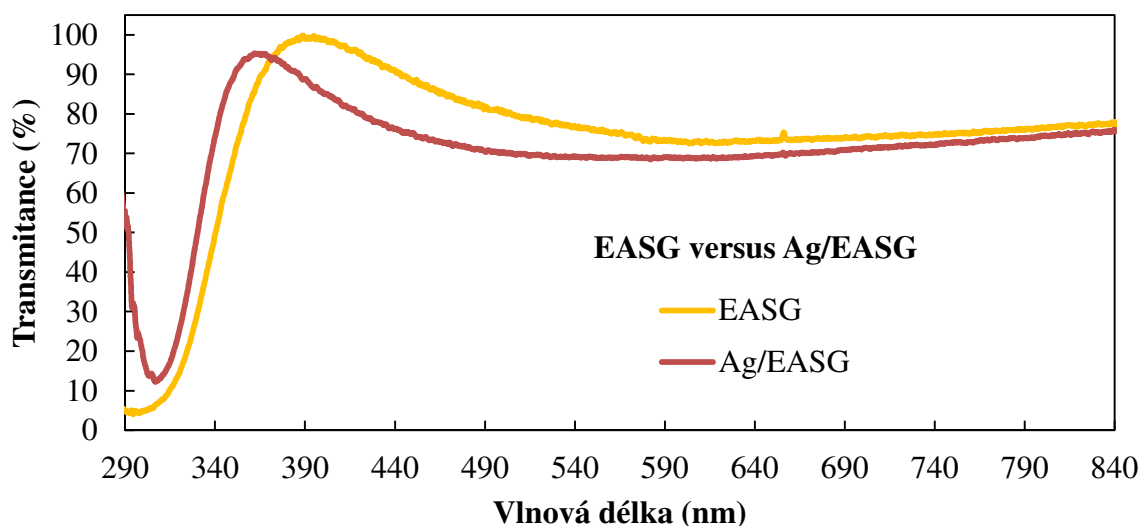


Obr. 25 Optovláknový spektrometr USB4000 (OceanOptics), a) lampa, b) optické vlákno, c) měřící cela se vzorkem, d) zařízení pro sběr a zpracování signálu, e) počítač s vyhodnocovacím softwarem.

Naměřená spektra, závislost transmittance vrstev na vlnové délce světla, pro jednotlivé typy vrstev TiO_2 a vrstvu Ag/TiO_2 jsou ukázána na Obr. 25 a-c a Obr. 26. V Obr. 25 a-c lze také vidět spektra naměřená pro různý počet nanesených vrstev (tj. 1–4 vrstvy).



Obr. 26 Závislost transmittance na vlnové délce pro 1 až 4 vrstvy TiO_2 připravených pomocí a) ZSG, b) MSG a c) EASG.



Obr. 27 Závislost transmittance na vlnové délce pro 1 vrstvu TiO_2 a stříbrem dopovaného TiO_2 připravených pomocí EASG.

Na základě stanovení vlnové délky absorpční hrany byly podle vztahu (3) vypočteny hodnoty energií zakázaného pásu (E_{bg}) [30, 31] pro jednotlivé typy vrstev a jejich různý počet. Vypočtené hodnoty energií jsou uvedeny v Tab. 8.

$$E_{bg} = 1240 / \lambda \quad (\text{eV}) \quad (3)$$

Počet vrstev	Typ vrstvy TiO_2 a Ag/TiO_2							
	ZSG		MSG		EASG		Ag/EASG	
	λ (nm)	E_{bg} (eV)	λ (nm)	E_{bg} (eV)	λ (nm)	E_{bg} (eV)	λ (nm)	E_{bg} (eV)
1 vrstva	302	4,11	318	3,90	316	3,92	310	4,0
2 vrstvy	310	4,0	342	3,63	322	3,85	-	
3 vrstvy	314	3,95	346	3,58	334	3,71		
4 vrstvy	320	3,88	346	3,58	340	3,65		

Tab. 8 Hodnoty vlnových délek absorpční hrany a energií zakázaného pásu pro jednotlivé typy vrstev a jejich různý počet.

Vliv sol-gel procesu. Na základě Tab. 8 lze vyvodit, že typ sol-gel procesu použitý k přípravě TiO_2 vrstev má vliv na absorpční hranu TiO_2 a tak i na energii jeho zakázaného pásu. Nejnížší hodnoty energií zakázaného pásu (3,58–3,90 eV) vykazují TiO_2 vrstvy připravené pomocí MSG. Naopak nejvyšší hodnoty energií zakázaného pásu (3,88–4,11 eV) vykazují TiO_2 vrstvy připravené prostřednictvím ZSG.

Vliv počtu vrstev. Se vzrůstajícím počtem TiO_2 vrstev (1 až 4 vrstvy) se vlnová délka absorpční hrany obecně posouvá k vyšším hodnotám, což má za následek snižování energie zakázaného pásu. Pro vrstvy připravené ZSG a EASG energie zakázaného pásu se vzrůstajícím počtem vrstev monotónně klesá. Pro vrstvy TiO_2 připravené prostřednictvím MSG energie zakázaného pásu s rostoucím počtem vrstev také klesá, ale pro 3 a 4 vrstvy je stejná (3,58 eV).

Vliv dopování. Z Tab. 8 je zřejmé, že dopování vrstvy TiO_2 stříbrem vedlo k posunu absorpční hrany k nižším hodnotám vlnové délky a tím tedy ke zvýšení energie zakázaného pásu.

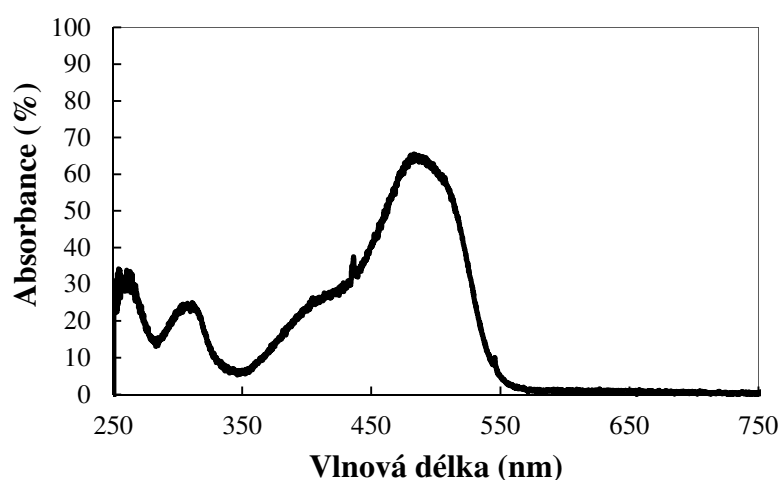
3.3.4 Stanovení fotodegradační aktivity

Cílem testování fotoaktivity vrstev TiO_2 a Ag/TiO_2 bylo zjistit, jaký vliv mají různé způsoby přípravy vrstev TiO_2 , různý počet vrstev TiO_2 (3 nebo 4 vrstvy) a dopování TiO_2 vrstvy stříbrem na fotokatalytickou aktivitu. Na TiO_2 a Ag/TiO_2 vrstvách nanesených na skleněném sodnovápenatém substrátu v podobě válce byla testována účinnost odbourávání modelového azobarviva acid oranže 7 (AO7) pod UV zářením ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$).

Provedení experimentů:

Do skleněných válců, které byly opatřeny dnem a jejichž stěny byly potaženy příslušným typem a počtem vrstev TiO_2 nebo Ag/TiO_2 , bylo nalito 105 ml roztoku AO7. Počáteční vodný roztok AO7 byl připraven smícháním 100 ml vody a 5 ml AO7 o koncentraci $6,1744 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Počáteční koncentrace roztoku AO7 tedy byla $0,294 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Roztok AO7 ve válcích byl v průběhu experimentů intenzivně promícháván míchadlem. Experimenty byly prováděny při pokojové teplotě a pouze za osvětlení UV lampou (8 W) s maximem intenzity záření při vlnové délce 356 nm. UV lampa umístěná v křemenné trubici byla v průběhu experimentů ponořena do roztoku AO7.

Stanovení fotoaktivity vrstev bylo provedeno měřením absorbance roztoku AO7 během 300 min osvitů vrstev. Hodnoty absorbance roztoku AO7 byly odečítány při vlnové délce 486 nm, neboť při této vlnové délce světla modelové azobarvivo nejvíce absorbuje. Je to patrné z absorpčního spektra AO7, které je ukázáno na Obr. 28. Měření absorbance odbourávaného roztoku AO7 bylo prováděno pomocí optovláknového spektrometru USB4000 (OceanOptics) s ponornou sondou. Díky použití ponorné sondy nebylo nutné v průběhu fotodegradačních experimentů odebírat z válců roztok AO7, čímž nedocházelo ke snižování objemu kapalného vzorku a tak případnému zatížení fotokatalytických výsledků výraznou experimentální chybou měření.



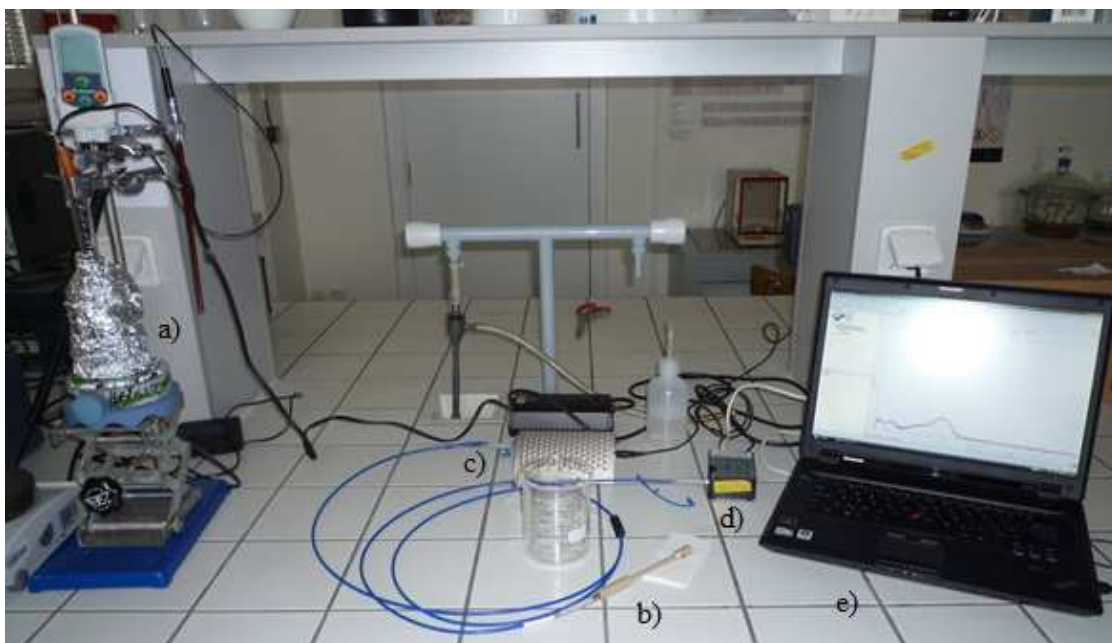
Obr. 28 Absorpční spektrum roztoku modelového azobarviva acid oranže 7.

Fotoaktivita vrstev byla vyjádřena prostřednictvím konverze AO7 (%) v závislosti na délce osvitů UV zářením (min). Konverze AO7 byla počítána podle vztahu (4).

$$\text{Konverze AO7} = (A_0 - A_t / A_0) \cdot 100 \quad (\%) \quad (4),$$

kde A_0 je počáteční absorbance roztoku AO7 (%) a A_t je aktuální absorbance roztoku AO7 (%) v čase osvitů t . Vztah mezi absorbancí a koncentrací barviva v roztoku je takový, že čím menší je koncentrace barviva v roztoku, tím menší je naměřená hodnota absorbance.

Uspořádání fotokatalytického experimentu a detail válce s vrstvou a roztokem AO7 jsou ukázány na Obr. 29 a Obr. 30.



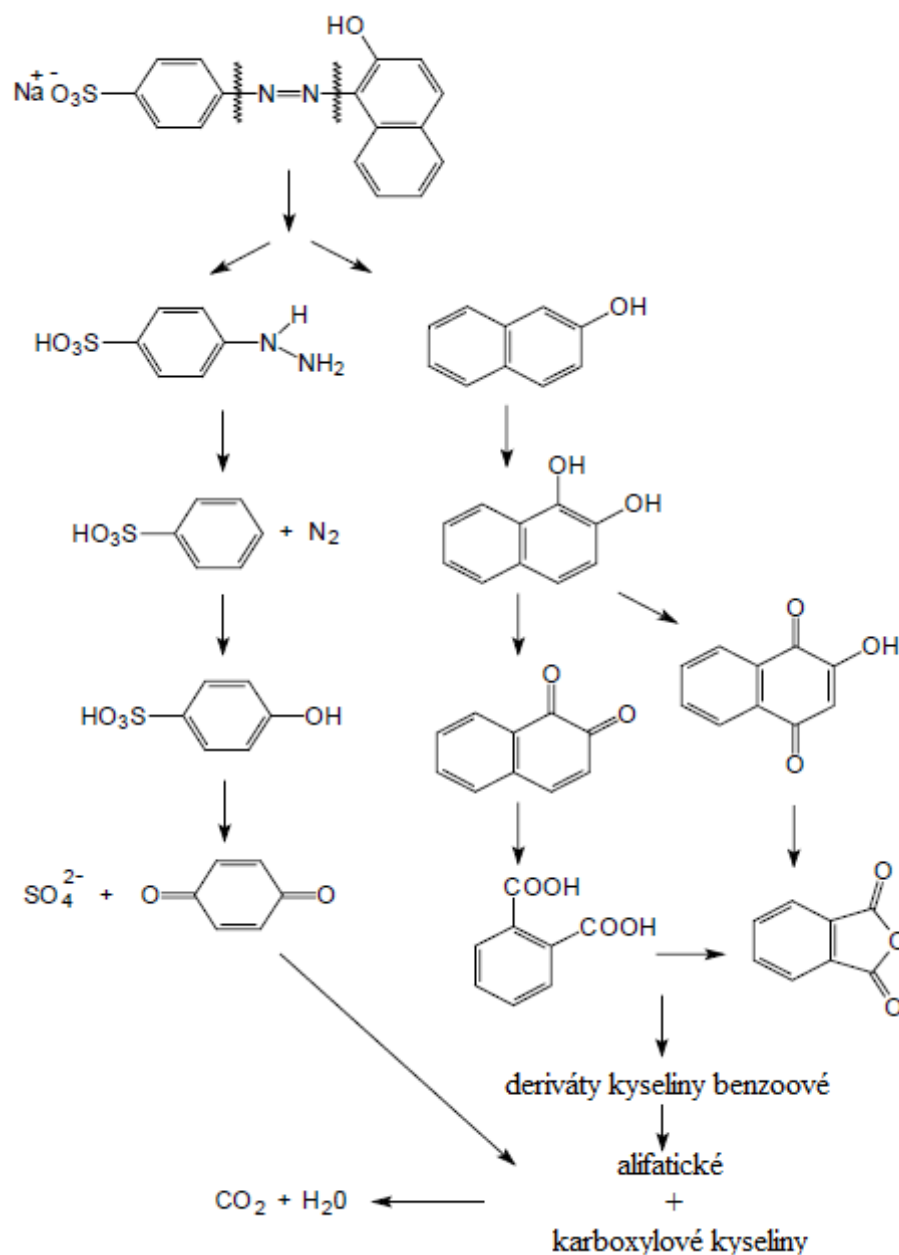
Obr. 29 Aparatura pro měření fotodegradační aktivity vrstev, a) skleněný válec s nanesenou vrstvou TiO_2 a s roztokem AO7 ozařován UV lampou (skryto pod alobalem), b) ponorná sonda, c) lampa, d) zařízení pro sběr a zpracování signálu, e) počítač s vyhodnocovacím softwarem.



Obr. 30 Detail válce s vrstvou TiO_2 s roztokem odbourávaného azobarviva AO7.

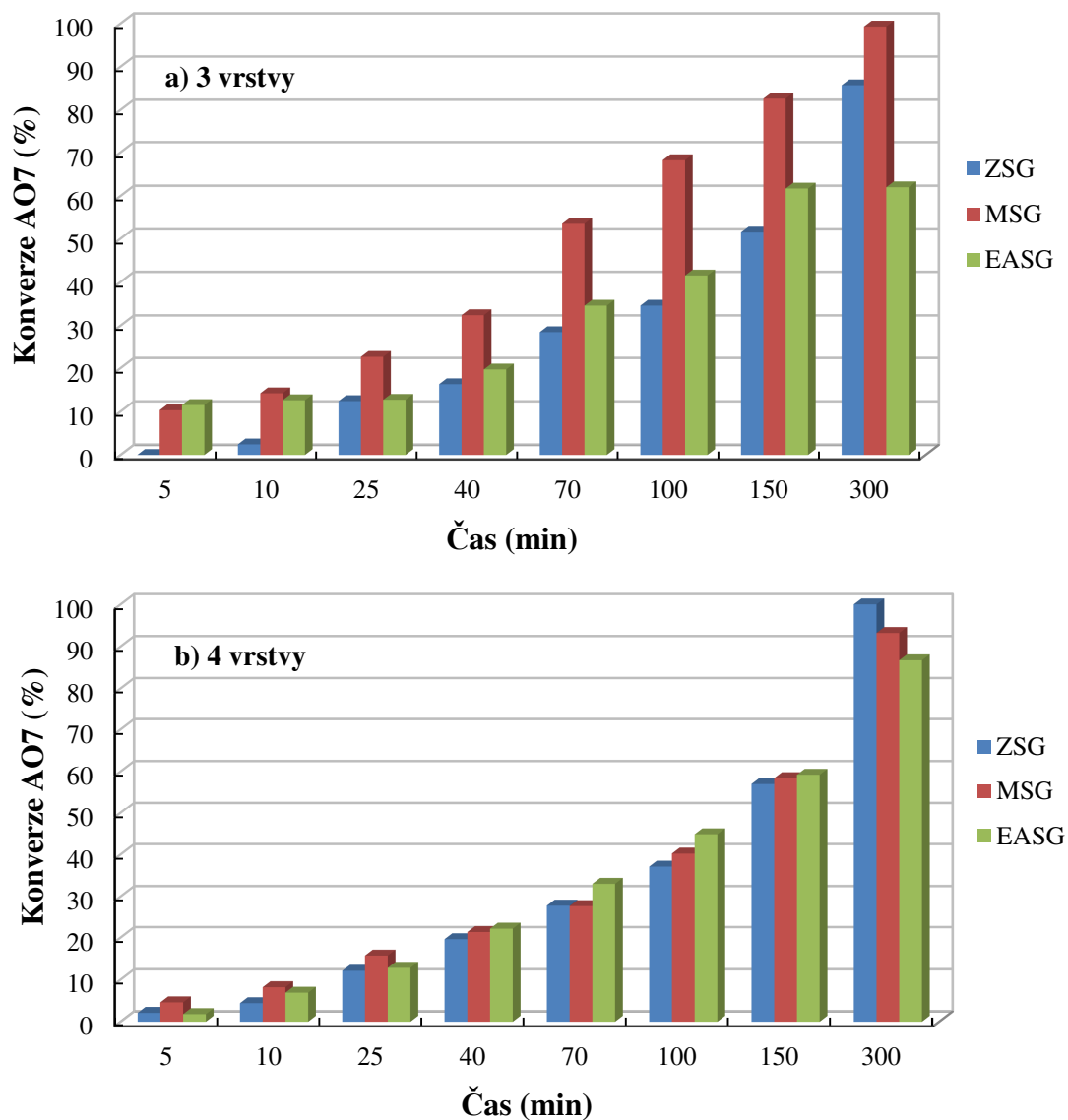
Mechanismus fotodegradace modelového azobarviva acid oranže 7:

Acid oranž 7 je mezi azobarvivy, co se týče hodnocení katalytické aktivity vyvíjených fotokatalyzátorů, nejvíce studovanou sloučeninou. Fotokatalytické odbourání AO7 probíhá oxidační cestou. Mechanismus fotooxidace AO7 je znázorněn na Obr. 31 [32]. Primárními meziproducty rozkladu AO7 jsou kyselina benzensulfonová a naftochinon. Byl zjištěn vznik i řady dalších vedlejších produktů jako je kyselina 1,4-naftochinonová, kyselina ftalová, chinon, kyselina 4-hydroxysulfonová, 2-naftol, 2-hydroxy-1,4-naftochinon a alifatických kyselin jako kyseliny fumarové, jantarové, maleinové, šťavelové, octové či mravenčí. Celkem bylo identifikováno až 22 různých meziproductů fotooxidace AO7.



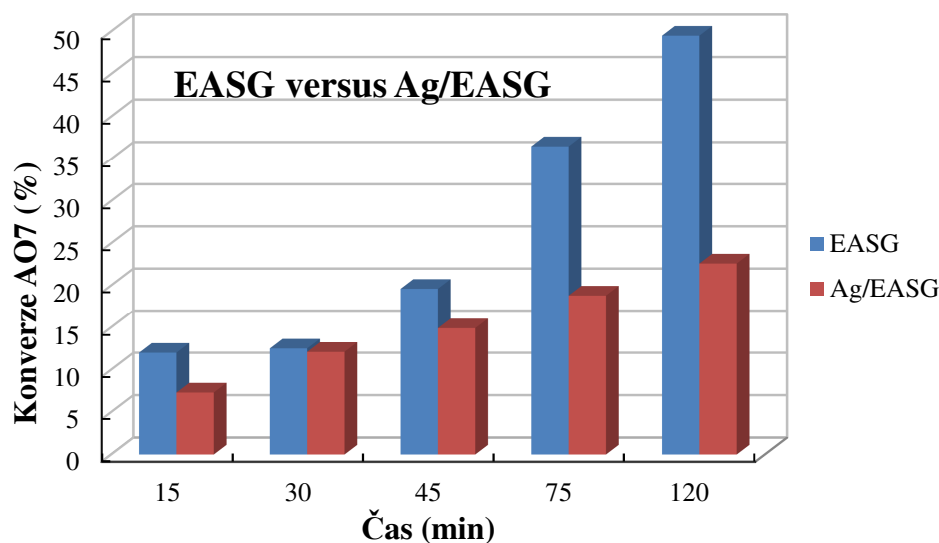
Obr. 31 Mechanismus fotokatalytické degradace azobarviva AO7 [32].

Porovnání fotoaktivity 3 vrstev a 4 vrstev TiO_2 připravených prostřednictvím tří různých sol-gel procesů, tj. ZSG, MSG a EASG, je ukázáno na Obr. 32 a a b.



Obr. 32 Závislost konverze AO7 na době osvitu pro a) 3 vrstvy TiO_2 a b) 4 vrstvy TiO_2 připravenými pomocí ZSG, MSG a EASG.

Porovnání fotoaktivity 3 vrstev TiO_2 a 1 vrstvy TiO_2 dopované stříbrem, obojí připraveno prostřednictvím EASG, je ukázáno na Obr. 33.



Obr. 33 Závislost konverze AO7 na době osvitu - porovnání 3 vrstev TiO_2 s 1 vrstvou Ag/TiO_2 připravených prostřednictvím EASG.

Z výsledků v Obr. 32 a vyplývá, že fotokatalyticky nejaktivnějšími jsou 3 vrstvy TiO_2 připravené prostřednictvím MSG. Tyto vrstvy jsou v porovnání s ostatními dvěma typy vrstev v průběhu celého fotodegradačního experimentu výrazně aktivnější a za dobu 300 min na nich bylo dosaženo 100 % konverze AO7. V případě 3 vrstev TiO_2 jejich fotoaktivita klesá v pořadí $\text{MSG} > \text{ZSG} > \text{EASG}$.

V případě 4 nanesených vrstev TiO_2 byla fotoaktivita všech třech typů vrstev po celou dobu experimentu srovnatelná (Obr. 32b). Mírně vyšší fotoaktivitu než ostatní vykazovaly vrstvy připravené ZSG, ale až po 300 min osvitu, u kterých bylo dosaženo 100 % konverze AO7. Lze říci, že aktivita 4 vrstev TiO_2 klesá v pořadí $\text{ZSG} > \text{MSG} > \text{EASG}$.

Z Obr. 32 je patrné, že 1 vrstva stříbrem dopovaného TiO_2 je svou fotoaktivitou zpočátku experimentu (do 30 min osvitu) zhruba srovnatelná se 3 vrstvami TiO_2 , avšak při delším osvitu je její fotoaktivita již výrazně nižší.

4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit tenké vrstvy oxidu titaničitého a charakterizovat je vybranými metodami. Tenké vrstvy TiO_2 byly připraveny pomocí solů, které byly získány třemi různými sol-gel technikami; 1) kyselým katalyzovaným sol-gelem, 2) sol-gelem v reverzně micelárním prostředí a 3) sol-gelem v přítomnosti komplexotvorné látky, a to za využití isopropylalkoholátu titaničitého jako prekursoru titanu. Byl připraven i jeden sol oxidu titaničitého dopovaný stříbrem. Vrstvy byly připraveny nanesením solů metodou dip-coating na sodnovápenatý substrát v podobě mikroskopických sklíček a skleněných válců. Nanesené vrstvy byly ponechány 4 hodiny v bezprašném prostředí na vzduchu k zaschnutí a následně byly kalcinovány na $500\text{ }^\circ\text{C}$. Za účelem vizuálního porovnání vrstev a charakterizace UV-Vis spektroskopií a mikroskopií atomárních sil byly připraveny 3 sady mikroskopických sklíček s jednou až čtyřmi vrstvami TiO_2 a sklíčka s jednou vrstvou Ag/TiO_2 . Pro měření fotokatalytické aktivity byly připraveny 3 sady skleněných válců se třemi a čtyřmi vrstvami TiO_2 a válec s jednou vrstvou Ag/TiO_2 . Při charakterizaci tenkých vrstev byl zkoumán vliv: a) způsobu přípravy, b) počtu vrstev a c) dopování vrstev.

Při vizuálním porovnání vrstev bylo zjištěno, že všechna mikroskopická sklíčka s jednou až třemi vrstvami jsou homogenní, transparentní a bez zákalu. Sklíčka se čtyřmi vrstvami byly také transparentní a bez zákalu, avšak již jevíly mírné známky nehomogenity.

Při měření transmitance pomocí UV-Vis spektroskopie bylo zjištěno, že jak typ použité sol-gel techniky, tak zvyšování počtu vrstev má výrazný vliv na absorpční hranu. Se vzrůstajícím počtem vrstev se posouvá absorpční hrana k vyšším vlnovým délkám. K úplně nejvýraznějšímu posunu absorpční hrany došlo u vrstev TiO_2 připravených pomocí MSG. Dopování stříbrem mělo za následek naopak posun absorpční hrany k nižším vlnovým délkám.

Mikroskopie atomárních sil odhalila snížení drsnosti povrchu vrstev se zvyšujícím se počtem vrstev, přičemž obecně nejnižší drsnost povrchu vykazovaly vrstvy TiO_2 připravené pomocí MSG. Dopování stříbrem mělo také za následek snížení drsnosti vrstvy.

Co se týče fotokatalytických účinků vrstev, lze říci, že všechny připravené vrstvy jsou obecně velmi fotoaktivní. V případě tří nanesených vrstev TiO_2 byly po celou dobu experimentu výrazně nejaktivnější vrstvy připravené pomocí MSG, přičemž za dobu 300 minut došlo ke 100 % odbourání barviva. V případě čtyř vrstev byla fotoaktivita všech třech typů vrstev po celou dobu experimentu srovnatelná. Mírně vyšší fotokatalytickou aktivitu vykazovaly nakonec vrstvy připravené pomocí ZSG. Bylo rovněž dosaženo 100 % odbourání barviva. Vrstva TiO_2 dopovaná stříbrem nedosáhla aktivity třech vrstev čistého TiO_2 .

5 LITERATURA

- [1] A. FUJISHIMA, K. HASHIMOTO, T. WATANABE: TiO₂ fotokatalýza – základy a aplikace. Praha: Silikátový svaz, 2002, 130s. ISBN: 80-903113-3-4.
- [2] O. CARP, C. HUIHMAN, A. KELLER: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004): 33–177.
- [3] M. LANDMANN, E. RAULS, W. G. SCHMIDT: The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012) 195503.
- [4] M. KANEKO, I. OKURA: Photocatalysis: Science and Technology. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2002, 356 p. ISBN: 3-540-43473-9.
- [5] L.P. GIANLUCA, A. BONO, D. KRISHNAIAH, J.G. COLLIN: Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapour decomposition: a review paper. *Journal of Hazardous Materials*. 157 (2-3) (2008): 209–219.
- [6] U. G. AKPAN, B. H. HAMEED: Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials*. 170 (2009): 520–529.
- [7] H. PARK, Y. PARK, W. KIM, W. CHOI: Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 15 (2013): 1–20.
- [8] L. KAVAN, M. ZUKALOVÁ, A. ZUKAL, O. FRANK, M. KALBÁČ: Proč je TiO₂ stále tak populární? In: J. KRÝSA. *Nanomateriály a fotokatalýza*: 9. - 11. 5. 2007 Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2007 s. 23-24. ISBN 978-80-7080-005-8. [1. Seminář výzkumného centra NANOPIN, Třešť u Jihlavy, Česká republika].
- [9] T. MINAMI: Advanced sol-gel coatings for practical applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2011. DOI: 10.1007/s10971-011-2572-y. Dostupné online.
- [10] K. NAKATA, A. FUJISHIMA: TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13 (2012): 169–189.
- [11] Y. BESSEKHOUAD, D. ROBERT, J. V. WEBER. Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*. 157 (2003): 47–53.
- [12] H. SCHMIDT, M. MENNIG: Wet coating technologies for glass. *The sol-gel gateway*. Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany, November 2000.

- [13] S. L. HELLSTROM: Basic models of spin coating. *Submitted as coursework for physics*. 210, Stanford University, October 28, 2007.
- [14] J. XU, CH. ZHONG, CH. FU: Novel method for printing high-quality metal wires. SPIE (International society for optics and photonics) Newsroom, 26. December 2007. DOI: 10.1117/2.1200712.0969.
- [15] K. SOUKUP, D. PETRÁŠ, P. TOPKA, P. SLOBODIAN, O. ŠOLCOVÁ: Preparation and characterization of electrospun poly(*p*-phenylene oxide) membranes. *Catalysis Today*. 193 (2012): 165–171.
- [16] A. KOLOUCH, P. HÁJKOVÁ, M. HORÁKOVÁ, P. ŠPATENKA, A. MACKOVÁ: Příprava vrstev oxidu titanu metodou PECVD. In: J. KRÝSA. *Nanomateriály a fotokatalýza*: 9. - 11. 5. 2007 Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2007 s. 23-24. ISBN 978-80-7080-005-8. [1. Seminář výzkumného centra NANOPIN, Třešť u Jihlavy, Česká republika].
- [17] Chemical Vapour deposition. *Surface Physics Group* (Department of Surface and Plasma MFF UK). [online]. [cit. 15. 7. 2013]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kevf/povrchy/method/cvd>.
- [18] K. POSTAVA: Thin films (Tenké vrstvy) for students of Nanotechnology. *Department of Physics*. VŠB Technical University of Ostrava. 2010.
- [19] J.P. KELLY, R. D. ARNELL: Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Centre for Advanced Materials and Surface Engineering*. University of Salford, Salford M5 4WT, United Kingdom, *Vacuum* 56 (200): 159–172.
- [20] Š. KMENT, P. KLUSOŇ, O. CHURPITA, V. STRAŇÁK, M. CHICHINA, Z. HUBIČKA: Fyzikální a chemická příprava funkčních vrstev oxidu titaničitého In: J. KRÝSA. *Nanomateriály a fotokatalýza*: 9. - 11. 5. 2007 Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2007 s. 23-24. ISBN 978-80-7080-005-8. [1. Seminář výzkumného centra NANOPIN, Třešť u Jihlavy, Česká republika].
- [21] K. ČECH BARABASZOVÁ, K. MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, S. HOLEŠOVÁ, M. RITZ, G. SIMHA MARTYNKOVÁ: Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů. Akademické nakladatelství CERM, s. r. o., Brno 2012, 194 s, ISBN 978-80-7204-810-6.
- [22] Atomic Force Microscopy. *Department of Metallurgy, Electrochemistry and Materials Science*. Vrije Universiteit Brussel. [online]. [cit. 16. 7. 2013]. Dostupné z: http://www.vub.ac.be/META/toestellen_AFMSTM.php?m=xpand.
- [23] N. YAO, Z. L. WANG: Handbook for nanotechnology. Bharat Bhushan Editor. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 1221s ISBN: 3-540-01218-4.

- [24] A. J. W. G. VISSER, O. J. ROLINSKI: Basic photophysics. In: *Photobiological sciences online*. American Society for Photobiology. [online]. [cit. 18. 7. 2013]. Dostupné z: <http://www.photobiology.info/Visser-Rolinski.html>
- [25] P. KLOUDA: Moderní analytické metody. Ostrava 2003, 132s, ISBN: 80-86369-07-2.
- [26] P. KAJITVICHYANUKUL, J. ANANPATTARACHAI, S. PONGPOM: Sol-gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) in photocatalysis process. *Science and Technology of Advanced Materials*. 6 (2005): 352–358.
- [27] L. MATĚJOVÁ, T. CAJTHAML, Z. MATĚJ, O. BENADA, P. KLUSOŇ, O. ŠOLCOVÁ: Super/subcritical fluid extraction for preparation of the crystalline titania. *Journal of Supercritical Fluids*. 52 (2010): 215–221.
- [28] J. ZITA, J. MAIXNER, J. KRÝSA: Multilayer TiO₂/SiO₂ thin sol-gel films: Effect of calcination temperature and Na⁺ diffusion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 216 (2010): 194–200.
- [29] L. OBALOVÁ, M. RELI, J. LANG, V. MATĚJKA, J. KUKUTSCHOVÁ, Z. LACNÝ, K. KOČÍ: Photocatalytic decomposition of nitrous oxide using TiO₂ and Ag – TiO₂ nanocomposite thin films. *Catalysis Today*. 209 (2013): 170–175.
- [30] D.S. BHATKHANDI, V.G. PANGARKAR, A.A. BEENACKERS: Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77 (2001): 102–116.
- [31] K.M. REDDY, S.V. PANORAMA, A.R. REDDY: Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 78 (2002): 239–245.
- [32] I. K. KONSTANTINOU, T. A. ALBANIS: TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 49 (2004): 1–14.